UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 91

SÉRIE : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

JEAN FRIESS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES, INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THÈSE : Contribution à l'étude de l'hydrogénation de quelques hydrocarbures et dérivés du goudron de houille, soit sans catalyseur, à haute pression et haute température; soit en présence d'hydrure de sodium comme catalyseur.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté : L'alcool de synthèse.

JURY : MM. L. HACKSPILL, *président;*
G. HUGEL, *examinateur;*
H. WEISS, *examinateur.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1931

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 91

SÉRIE : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

JEAN FRIESS

LICENCIÉ ÈS SCIENCES, INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THÈSE : Contribution à l'étude de l'hydrogénation de quelques hydrocarbures et dérivés du goudron de houille, soit sans catalyseur, à haute pression et haute température; soit en présence d'hydrure de sodium comme catalyseur.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté : L'alcool de synthèse.

JURY : MM. L. HACKSPILL, *président;*
G. HUGEL, *examinateur;*
H. WEISS, *examinateur.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1931

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG.

Doyen..... E. ROTHÉ, professeur de physique du globe.

Doyens honoraires. E. BATAILLON, P.-Th. MULLER.

Professeurs honor^res FRÉCHET, G. FRIEDEL, GAULT, GIGNOUX et H. VILLAT.

Professeurs.....

G. VALIRON.....	Analyse supérieure.
P. WEISS.....	Physique générale.
H. OLLIVIER.....	Physique générale.
L. HACKSPILL.....	Chimie minérale.
E. TOPSENT.....	Zoologie et anatomie comparée.
C. HOUARD.....	Botanique.
E. TERROINE	Physiologie générale.
J. DE LAPPARENT....	Minéralogie et Pétrographie.
E. CHATTON.....	Biologie générale.
R. THIRY.....	Mécanique.
G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
G. DUBOIS.....	Géologie et paléontologie.
G. RIBAUD.....	Physique expérimentale.
P. FLAMANT.....	Mathématiques générales.
E. CORNEC.....	Chimie générale.
M. FAILLEBIN.....	Chimie organique.
P. DE BEAUCHAMP...	Biologie générale.
L. BOUNOURE.....	Zoologie.
G. FOEX.....	Physique générale.
H. CHERMEZON.....	Botanique.
G. REMPP.....	Physique du globe.
R. ROMANN.....	Chimie physiq. et électrochimie.
J. LACOSTE.....	Physique du globe.
H. MILLOUX.....	Mathématiques.
N.....	Astronomie.

Chargés de cours et Maitres de conférences....

Ch. STAEHLING.....	Chimie appliquée.
G. HUGEL.....	Chimie du pétrole.
H. WEISS.....	Physico-Chimie du pétrole.
A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
P. SOLEILLET.....	Physique mathématique.
R. BONNET.....	Physique et chimie biologiques.
J. JUNG.....	Géologie du pétrole.
G. MIGNONAC.....	Chimie appliquée.
N.....	Minéralogie.
N.....	Botanique.

Secrétaire..... G. CUVIER.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

À MES PARENTS,

À MA FEMME

TÉMOIGNAGES D'AFFECTION

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'HYDROGÉNATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DES GOUDRONS DE HOUILLE

1° EN PRÉSENCE D'HYDRURE DE SODIUM COMME CATALYSEUR
2° SOUS HAUTE PRESSION ET À HAUTE TEMPÉRATURE

INTRODUCTION.

La consommation mondiale des produits dérivés du pétrole ne cesse de s'accroître, tandis que les champs d'extraction connus ont une puissance limitée. D'aucuns prétendent une pénurie de pétrole à brève échéance. Aussi, devant cette éventualité angoissante, une nouvelle industrie a pris naissance : celle des carburants et lubrifiants de synthèse, dont l'une des branches appelée à un grand avenir est certainement l'hydrogénation des combustibles solides, ou de leurs dérivés, et celle des résidus asphaltiques de l'industrie pétrolifère.

Nous avons entrepris l'étude de l'hydrogénation des dérivés du goudron de houille de haute température, soit par la méthode Bergius, soit en présence de catalyseurs et sous pression, dans le but de valoriser ces goudrons mieux qu'il ne l'est fait actuellement dans l'industrie, et en particulier de tenter la transformation du brai de goudron de houille représentant la moitié du goudron, soit en carburant, soit en lubrifiant.

Après des recherches préliminaires sur la constitution du brai, nous avons été conduits à étudier l'action de l'hydrure de sodium comme catalyseur. Nous avons recherché les conditions optima pour la préparation du catalyseur le plus actif, et avons tenté de dégager le mécanisme de l'hydrogénation des hydrocarbures purs aromatiques.

Ces recherches ayant un but industriel, nous n'avons pu malheureusement donner tout le développement nécessaire à certains chapitres regardant spécialement le mécanisme de l'hydrogénation. Nous croyons toutefois que ce travail a mis en évidence quelques faits bien précis qui font l'objet de cette thèse.

Je dois à la généreuse initiative de M. Boistel, directeur général de la Société des hauts fourneaux et fonderies de l'Halbergerhütte (Brebach) [Sarre] de m'avoir permis d'entreprendre cette étude. A cet endroit je prie M. Boistel de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde gratitude.

Ces recherches ont été effectuées de 1924 à 1927, dans les laboratoires de l'École nationale du pétrole, tout d'abord sous la

direction de M. Gault, directeur de l'École, en ce qui concerne l'étude du brai par distillation et dissolution, puis sous la direction de M. Hugel, successeur de M. Gault à la direction des laboratoires de chimie, en ce qui concerne l'étude de l'hydrogénation en général, et celle de l'hydrogénation des dérivés du goudron de houille en présence d'hydrure de sodium en particulier.

Je prie M. Gault d'agréer le témoignage de ma respectueuse reconnaissance, et M. Hugel d'agréer l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé de porter à ces recherches. Qu'il me soit permis de remercier M. Weiss, directeur actuel de l'École du pétrole, pour les conseils qu'il m'a donnés dans l'élaboration de la partie physico-chimique de ce travail, et M. Boisselet, directeur de la Station d'essai, pour l'aide bienveillante qu'il a apportée à mes travaux analytiques.

Enfin, je remercie bien vivement mes camarades Maillard et Montandon qui m'ont aidé efficacement dans le montage des appareils et la surveillance des expériences parfois très longues et souvent dangereuses.

L'exposé de ce travail comporte deux parties :

1° L'étude de la préparation d'hydrure de sodium et de l'hydrogénation d'hydrocarbures purs aromatiques en présence de ce catalyseur ;

2° L'étude de l'hydrogénation des dérivés des goudrons de houille par la méthode Bergius et par la méthode à l'hydrure de sodium, avec un chapitre spécial sur l'étude du brai par distillation, dissolution et hydrogénation.

PREMIÈRE PARTIE.

ÉTUDE DE LA PRÉPARATION D'HYDRURE DE SODIUM

ET DE

L'HYDROGÉNATION D'HYDROCARBURES

PURS AROMATIQUES

EN PRÉSENCE D'HYDRURE DE SODIUM COMME CATALYSEUR.

CHAPITRE PREMIER.

LES HYDRURES DES MÉTAUX ALCALINS

NOUVEAUX CATALYSEURS D'HYDROGÉNATION.

Si nous considérons la manière dont se comportent, vis-à-vis de l'hydrogène, les éléments classés selon Staigmuller (1), nous constatons qu'ils se divisent en quatre classes :

1° Éléments n'éprouvant aucune affinité pour l'hydrogène, ce sont les gaz rares : He, Ne, Ar, Kr, X, En.

2° Éléments formant avec H des hydrures solides, ce sont les métaux alcalins et alcalino-terreux. L'hydrogène associé au métal électro-positif ne peut être qu'un ion négatif.

3° Éléments formant avec l'hydrogène des hydrures gazeux dans lesquels l'ion hydrogène est positif : F, Cl, Br, I, O, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Si, C, B.

4° Éléments donnant avec l'hydrogène des combinaisons d'adsorption, ce sont les métaux catalyseurs.

On sait que les hydrures des éléments de la classe 3 à hydrogène positif peuvent hydrogéner des combinaisons organiques par libération d'hydrogène (HI, H^2S, H^2O). Nous avons pensé que les hydrures alcalins, s'ils pouvaient jouer le même rôle, libéreraient un hydrogène négatif dont il serait intéressant d'étudier la réactivité vis-à-vis de l'hydrogénation des substances organiques. Comme nous le verrons, et c'est ce qui fait l'objet de ce travail, les hydrures jouent un rôle plus important et plus complexe. Qu'il nous soit permis de rappeler ici qu'à l'inverse de ce qui se passe pour les catalyseurs de la classe 4, ces hydrures alcalins et alcalino-terreux se trouvent au maxima de la courbe des volumes atomiques. D'autre part, on sait que les métaux alcalins sont particulièrement désignés pour éliminer les composés sulfurés des

(1) *Z. f. phys. chem.*, t. 39, p. 245.

hydrocarbures (2). A ce point de vue, leur influence dans l'hydrogénation ne peut qu'être favorable.

Bibliographie de l'hydrure de sodium.

Ce corps a été obtenu par Moissan en 1902 (3) en chauffant le sodium à 360° dans une atmosphère d'hydrogène, il est soluble dans le sodium et l'amalgame de sodium, se combine violemment avec le fluor, le chlore, le brome, l'iode gazeux, avec le chlore et le brome liquide il ne réagit pas, il donne avec le soufre une violente réaction et réduit l'acide sulfurique en H^2S, il brûle dans CO^2 en donnant du carbonate de soude et un dépôt de carbone, avec CO^2 à + 15°, il donne du formiate. Cette formation est plus rapide entre 225-300°. Il se combine de même avec l'oxyde de carbone pour donner du formiate avec dépôt de carbone, la meilleure température pour cette réaction est 350°. E. Ephraim et E. Michel (4) ont plus récemment étudié la formation de l'hydrure de sodium et ses propriétés. Le sodium chauffé dans un courant d'hydrogène commence à se gonfler; à 90° il y a déjà absorption d'hydrogène avec formation d'hydrure, mais très lentement (50 jours pour transformer 1/5 du Na). C'est entre 300 et 350° que la vitesse de formation est la plus rapide, l'hydrure se présentant sous forme d'épaisses fumées blanches, la partie la plus fine de cette fumée fut précipitée par deux plaques de condensateurs électrisées à 80.000 volts. Les auteurs ont essayé sans résultat d'hydrogéner le métal dissous dans l'ammoniaque liquide ou l'amalgame de sodium. Les mesures des tensions de dissociation des hydrures alcalins ont été entreprises par Troost et Hautefeuille, par Keyes (5). Ephraim et Michel ont répété ces mesures, sauf quelques erreurs expérimentales la tension de dissociation est sensiblement nulle à 300°; à 350° elle est inférieure à 100 millimètres de mercure, et à 400° elle atteint 400 millimètres, elle croît rapidement avec la température.

---

(2) *Tetralin Gesellschaft* : D. R. P. 299.691.
(3) *C. R.*, t. 134, p. 171.
(4) *Helv. chim. Acta.*, t. 4, 1921, p. 762.
(5) *Am. chem. Soc.*, t. 34, p. 779, 1912.

D'après Kausch (6) on peut également obtenir de l'hydrure de sodium par action de l'hydrogène sur l'azoture de sodium à haute température.

En ce qui concerne la constitution ionique des hydrures alcalins, K. Moers (7), en faisant l'électrolyse de l'hydrure de lithium fondu, a montré que l'hydrogène se rend à l'anode et qu'il présente ainsi le caractère d'un ion négatif. Bardwell (8) électrolysant de l'hydrure de sodium et de calcium dissous dans un mélange de chlorure de potassium et de chlorure de lithium fondu, a montré que l'hydrogène se rend également à l'anode. Peters (9) considère les hydrures alcalins comme des sels de l'acide hydrohydrique HH.

Enfin, puisque l'ion d'hydrogène dans les hydrures alcalins est négatif, c'est qu'il a fixé un électron (10), il se transforme en atome neutre par perte de cet électron.

Quoique les hydrures alcalins, à l'inverse de l'hydrure de calcium catalyseur d'hydrogénation de l'éthylène (11), de l'oxyde de carbone (12) et (13), n'aient jamais été employés comme catalyseurs d'hydrogénation, nous avons pensé que leur constitution ionique pouvait peut-être leur conférer des propriétés hydrogénantes intéressantes à étudier. C'est ce que nous avons tenté de mettre en évidence dans ce travail.

---

(6) *D. R. P.*, 417, 508, 1925, v. *C. B.*, 1923, p. 1209.
(7) *Z. f. angen. chem.*, t. 113, p. 179, 1920.
(8) *Am. chem. Soc.*, t. 44, p. 2449, 1922.
(9) *Z. f. elektrochemie*, t. 29, 1923.
(10) *Z. f. elektrochemie*, t. 27, p. 470, 1921.
(11) Pease et Stewart, *Am. chem. Soc.*, t. 47, p. 2763, 1925
(12) Mayer et Altmayer, *Kohlen chemie*, p. 318.
(13) *Helv. chem. Act*, t. 31, p. 138, 1920.

CHAPITRE II.

APPAREILLAGE, ENREGISTREMENT ET REPRÉSENTATION GRAPHIQUE DES ESSAIS. ANALYSE.

Appareil.

L'appareil utilisé dans nos expériences consiste essentiellement en une bouteille en acier étiré d'une capacité de 3 litres (fig. 1), à paroi épaisse et fermée par un bouchon d'acier s'engageant dans le col intérieur de la bombe. Extérieurement, le col de la bombe et le bouchon sont filetés, les pas de vis sont de même sens, et légèrement différents : un écrou ou moufle, par sa rotation sur ces pas de vis, oblige le bouchon à s'appliquer par sa partie conique *a* dans le col intérieur de la bombe, assurant ainsi l'étanchéité de l'appareil. Cependant, pour remédier à des fuites dues à l'usure de cette partie conique, on a dû intercaler un cône en cuivre rouge. L'écrasement de ce cône au moment du serrage assure une étanchéité parfaite.

Les appareils de mesure sont placés sur la tête de la bombe et consistent en un thermomètre ou une pince thermo-électrique placé dans le tube d'acier *t*, et un manomètre *m* gradué jusqu'à 350 kilogr./cm^2. Ces deux appareils de mesure ont été contrôlés avant et après les expériences.

L'hydrogène est introduit sous pression au moyen d'un robinet à pointeau *e*. L'appareil tourne sur deux paires de galets *g* autour d'un axe horizontal, le mouvement lui est transmis par une poulie *r*. à raison de 100 tours à la minute. Douze boules de fonte (diamètre : 30 millim.) roulant à l'intérieur de la bombe réalisent un brassage énergique des matières.

Mode opératoire.

La description du mode opératoire est presque faite dans les lignes qui précèdent. Pour résumer on doit considérer deux cas :

1° L'hydrogénation sans catalyseur. La substance est introduite dans la bombe avec les boules de fonte, l'appareil est fermé et

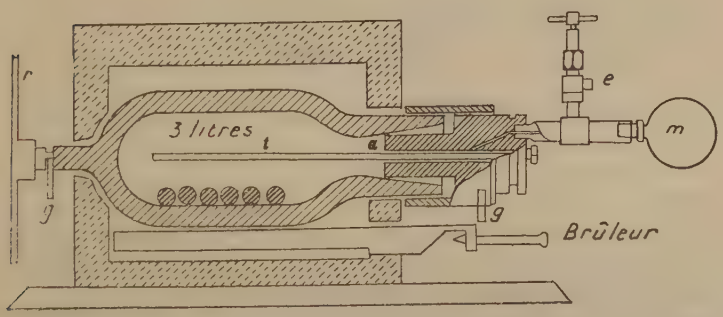


Fig. 1. — Autoclave à haute pression.

muni de ses accessoires. On procède alors à l'introduction de l'hydrogène. L'appareil est ensuite placé sur ses galets de roulement, dans le four à gaz, et chauffé.

2° Quand l'hydrogénation se fait avec hydrure de sodium, on prépare ce dernier préalablement comme s'il s'agissait d'une hydrogénation; après refroidissement l'autoclave est ouvert, le corps à

hydrogéner est introduit avec précaution (1), puis on referme rapidement, et l'opération est conduite comme dans le premier cas.

Enregistrement.

Au début de l'expérience, et partant d'une pression initiale déterminée, la pression monte avec la température à peu près selon la loi de la dilatation des gaz à volume constant. A partir d'une certaine température, l'hydrogénation commence et s'observe par une valeur de la pression inférieure à la théorie, alors même que la température reste constante, la pression baisse jusqu'à la saturation du corps à hydrogéner par l'hydrogène dans les conditions d'expérience.

La lecture de la pression et de la température se fait à intervalles réguliers de cinq ou quinze minutes. Les valeurs observées sont inscrites sous forme de graphiques en fonction du temps.

Représentation.

Ces graphiques permettent uniquement de se rendre compte du commencement et de la fin de la réaction, mais ne donnent aucun renseignement sur la vitesse d'hydrogénation, puisque les moindres variations de température agissant sur la pression faussent l'image du cours de la réaction.

De même, la courbe pression en fonction de la température ne renseigne pas sur la vitesse de l'hydrogénation. En rendant la courbe pression-temps indépendante de la température, c'est-à-dire en ramenant à 20° par calcul les pressions lues à chaud, on a déjà une idée plus exacte du cours de la réaction.

Cependant, pour donner plus de clarté à nos conclusions, nous avons cherché à représenter la variation *de la quantité d'hydrogène*

---

(1) Remarque. — Le corps à hydrogéner doit être absolument sec et son introduction menée rapidement; la moindre trace d'humidité provoque la décomposition d'hydrure avec formation d'hydrogène qui, avec l'air introduit dans la bombe au moment de l'ouverture, donne un mélange explosif. La décomposition de l'hydrure est assez exothermique pour provoquer l'inflammation de ce mélange avec projection de matière (NaH, etc.) enflammée.

fixé dans l'unité de temps (vitesse). Il fallait donc pouvoir calculer et la quantité d'hydrogène mise initialement dans la bombe et la quantité présente à tous moments, connaissant la pression et la température. Avant d'exposer ce calcul qui nous permet d'obtenir ces grandeurs, nous devons signaler que les *courbes expérimentales* de dilatation de l'hydrogène à volume constant (fig. 2) ne correspondent pas à la loi des gaz parfaits :

$$p = p^0 (1 + \alpha [t - t^0])$$

en admettant que β, le coefficient vrai de dilatation à volume constant, égale α le coefficient vrai de dilatation sous pression constante. Toutes les valeurs des pressions indiquées par ces courbes sont inférieures à celles calculées à l'aide de la relation précédente. Il faut non seulement tenir compte de l'augmentation du volume de la bombe, de l'action des gaz chauds sur le manomètre, mais également des variations du coefficient β en fonction de la pression et de la température (14).

En considérant les courbes de la figure 2, et en faisant $t^\circ = 0$ on peut facilement trouver que la variation de la pression en fonction de la température est donnée par la relation suivante valable seulement avec notre appareil et le manomètre nous ayant servi :

$$p^t = p^\circ \left(1 + \frac{1}{315} t\right)$$

p^t et p° étant les pressions aux températures t° et 0°.

Nous aurions pu appliquer cette relation expérimentale pour calculer la quantité d'hydrogène présente dans la bombe. Cette quantité Q^t à la température t aurait été obtenue en effet par la relation :

$$Q^t = p^{\circ}_{760} \times V^t \times d$$

---

(14) Remarque. — On sait en effet que :

$$\beta = \frac{1}{p} \frac{dp}{dt}$$

et que dans le cas de l'hydrogène ce coefficient croît avec la pression jusqu'à un maximum (d'autant moins élevé que la température est plus haute) et décroît ensuite. — Amagat et Lecomte. *Statistique des Fluides. Liquéfaction des gaz.* 1927.

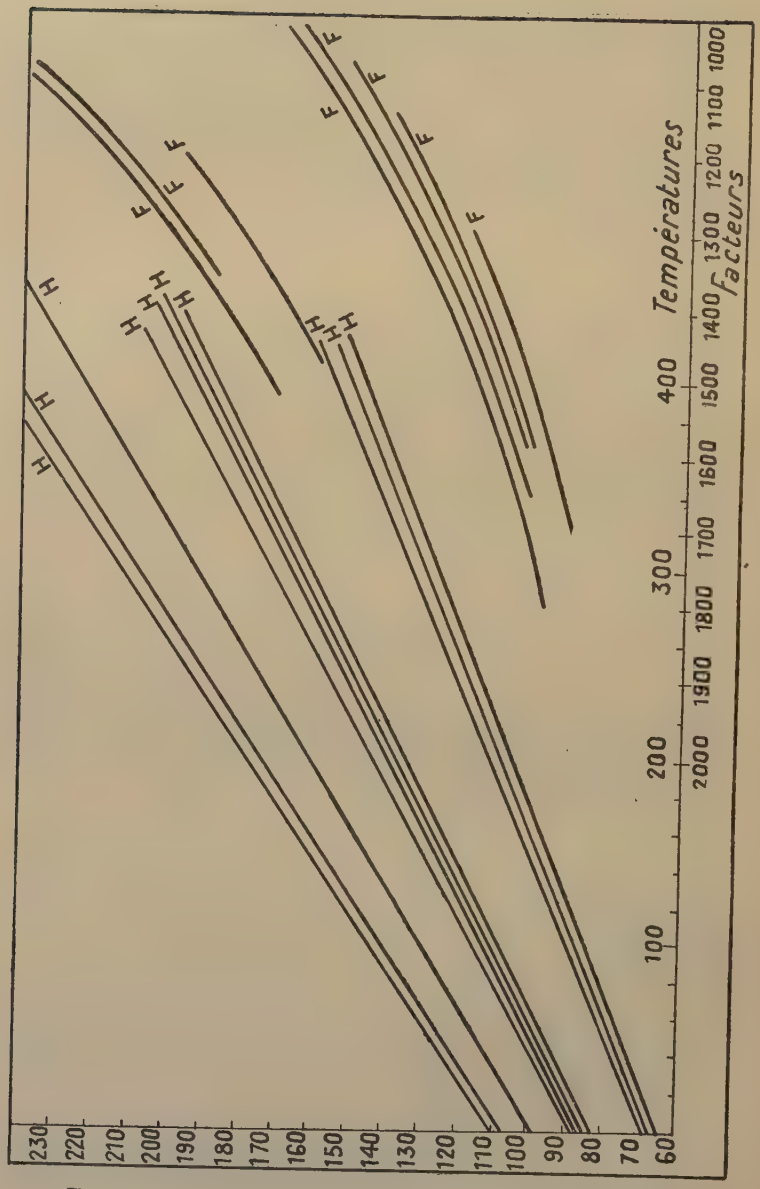


Fig. 2. — Courbes de dilatation d'hydrogène (H). Courbes des facteurs (F).

$p\,{}^{0}_{760}$ étant la pression à $t°$ ramenée à 0° à 760 millimètres,

V^t le volume de la bombe à $t°$ et d la masse du litre d'hydrogène à 0° et 760 millimètres de Hg.

Les valeurs de ces trois membres étant les suivantes :

$$p\,{}^{0}_{760} = \frac{p^o}{1.033}\,(1) = \frac{p'}{\left(1 + \frac{1}{315}t\right) 1.033} \text{ en atmosphères.}$$

$V^t = V^o\,(1 + At)$ (A coefficient de dilatation cubique de l'autoclave.

$d = 0{,}08987$.

Cependant comme nous ne connaissions pas exactement le coefficient de dilatation cubique de l'acier de notre autoclave, nous avons préféré tenir le raisonnement suivant :

Calcul de la quantité d'hydrogène présente dans la bombe :

Dans le cas de la dilatation d'hydrogène à volume constant, la quantité d'hydrogène est donnée à 0° par la relation :

$$Q = p\,{}^{0}_{760} \times V^o \times d = \frac{p^o}{1.033} \times V^o \times 0{,}08987$$

le volume étant de $2^l{,}743$ dans le cas de l'hydrogénation de 3 atomes grammes de sodium et de $2^l{,}355$ dans le cas de l'hydrogénation de 3 molécules grammes de naphtaline en présence de 3 NaH (compte tenu évidemment des volumes suivants : 12 boules de fonte $0^l{,}160$, 3 atomes grammes de Na, $0^l{,}068$, 3 molécules grammes de naphtaline $0^l{,}388$, thermomètre 0,029). Les valeurs des quantités d'hydrogène présentes initialement dans la bombe sont dans le cas de l'hydrogénation du sodium :

$$p^o \times \frac{2{,}743 \times 0{,}08987}{1{,}033} = Q$$

et dans le cas de la naphtaline :

$$p^o \times \frac{2{,}355 \times 0{,}08987}{1{,}033} = Q'.$$

(1) 1 kilogr./cm² = $\frac{1}{1{,}033}$ atmosphère; *po* exprimé en kilogr./cm².

Les quantités d'hydrogène Q et Q′ sont donc données en multipliant les pressions initiales à 0° par des facteurs F^0 et F'^0 qui ont pour valeur les chiffres entre parenthèses :

$F^0 = 0{,}23863$ (Na).
$F'^0 = 0{,}20488$ (Naphtaline).

Dans le cas où il n'y a pas d'hydrogénation, la quantité d'hydrogène reste la même aux différentes températures t^1, t^2, c'est-à-dire que :

$$p^0 F^0 = Q\ldots = p^1 F^1 = p^2 F^2.$$

On peut donc déterminer très facilement les facteurs F^1, F^2 aux différentes températures en connaissant les pressions p^1, p^2 correspondant aux températures t^1, t^2.

$$F^1 = \frac{p^0}{p^1} F^0$$
$$F^2 = \frac{p^0}{p^2} F^0.$$

Et quand il y a hydrogénation, ces facteurs ne dépendant que de la température et de la pression initiale, restent les mêmes.

Nous avons calculé les valeurs de F aux différentes pressions pour l'hydrogénation du sodium (tableau I) et pour celle de la naphtaline (tableau II). Ces valeurs relevées sous forme de graphiques (fig. 2) avec en ordonnée les pressions et en abscisse les valeurs de F et les températures, permettent de calculer rapidement la quantité d'hydrogène présente dans l'autoclave à un moment quelconque.

Par exemple, 3 atomes grammes de sodium sont introduits dans la bombe avec une pression d'hydrogène de 68,62 kilogr./cm² à 0° (c'est-à-dire de 73 kilogr. à 20°).

La quantité d'hydrogène présente à 0° est :

$$Q = p^0 F^0 = 68{,}62 \times 0{,}23863 = 16{,}375 \text{ grammes.}$$

A 370°, le facteur F^{370} déterminé à l'aide de la courbe ou à l'aide du tableau a pour valeur 0,1092 et la pression lue p^{370} est de 133 kilogr./cm².

La quantité d'hydrogène réellement présente à ce moment est :

$$Q^1 = p^{370} \times F^{370} = 133 \times 0{,}1092 = 14{,}523 \text{ grammes}$$

et la quantité absorbée est de :

$$16.375 - 14{,}523 = 1{,}852 \text{ grammes.}$$

TABLEAU I.

Facteurs pour le sodium $F^{\circ} = 0{,}23863$.

	p^{20}	69	71	73	105	114	116,5
	p°	64,86	66,74	68,62	98,70	107,16	109,4
	$p^{\circ}\ F^{\circ}=Q$	15,478	15,926	16,375	23,553	25,558	26,107
p		$p^{\circ}\ F^{\circ}/p$	$p^{\circ}\ F^{\circ}/p$	$p^{\circ}\ F^{\circ}/p$	$p^{\circ}\ F^{\circ}/p$	$p^{\circ}\ F^{\circ}/p$	$p^{\circ}F^{\circ}/p$
90	"	0,17.198	"	"	"	"	"
95	"	0,16.292	"	"	"	"	"
100	"	0,15.478	0,15.926	0,16.375	"	"	"
105	"	0,14.741	"	0,15.595	"	"	"
110	"	0,14.071	0,14.479	0,14.886	"	"	"
115	"	0,13.459	"	0,14.240	"	"	"
120	"	0,12.899	0,13.272	0,13.656	"	"	"
125	"	"	0,12.741	0,13.100	"	"	"
130	"	"	0,12.251	0,12.596	"	"	"
135	"	"	0,11.798	0,12.130	"	"	"
140	"	"	0,11.376	0,11.696	"	"	"
145	"	"	"	0,11.293	"	"	"
150	"	"	"	0,10.918	"	"	"
155	"	"	"	0,10.564	"	"	"
160	"	"	"	"	0,14.720	"	"
165	"	"	"	"	0,14.275	"	"
170	"	"	"	"	0,13.855	"	0,15.357
175	"	"	"	"	0,13.460	"	0,14.918
180	"	"	"	"	0,13.085	"	0,14.504
185	"	"	"	"	0,12.733	"	0,14.110
190	"	"	"	"	0,12.396	0,13.451	0,13.740
195	"	"	"	"	"	0,13.106	0,13.388
200	"	"	"	"	0,11.777	0,12.779	0,13.053
205	"	"	"	"	"	0,12.467	0,12.735
210	"	"	"	"	"	0,12.170	0,12.432
215	"	"	"	"	"	0,11.887	0,1.214
220	"	"	"	"	"	0,11.617	0,1.186
225	"	"	"	"	"	0,1.136	0,1.160
230	"	"	"	"	"	0,1.111	0,1.135
235	"	"	"	"	"	0,1.087	0,1.111
240	"	"	"	"	"	0,1.065	0,1.087
245	"	"	"	"	"	0,1.043	0,1.065
250	"	"	"	"	"	0,1.022	0,1.043

TABLEAU II.

Facteurs pour la naphtaline $F'^{o} = 0,20488$.

	p^{20}	88	90	91
	p^{o}	82,72	84,60	85,54
	$p^{o}\ F'^{o}=Q'$	13,461	13,770	13,921
p		$p^{o}\ F'^{o}/p$	$p^{o}\ F'^{o}/p$	$p^{o}\ F'^{o}/p$
100	"	0,16.950	0,17.332	0,17.525
105	"	0,16.140	0,16.507	0,16.690
110	"	0,15.407	0,15.757	0,15.932
115	"	0,14.737	0,15.096	0,15.240
120	"	0,14.123	0,14.444	0,14.604
125	"	0,13.557	0,18.865	0,14.020
130	"	0,13.037	0,13.333	0,13.481
135	"	0,12.553	0,12.840	0,12.982
140	"	0,12.106	0,12.380	0,12.516
145	"	0,11.715	0,11.953	0,12.086
150	"	0,11.300	0,11.555	0,11.683
155	"	0,10.934	0,11.182	0,11.306
160	"	0,10.592	0,10.831	0,10.953
165	"	0,10.271	0,10.505	0,10.621
170	"	0,09.969	0,10.196	0,10.310
175	"	0,09.740	0,09.961	0,10.072
180	"	0,09.415	0,09.630	0,09.736

Analyse.

Les gaz ont été analysés avec une burette de Bunte et les divers réactifs usuels, les liquides ont été analysés par la distillation fractionnée, la densité et l'indice de réfraction.

L'hydrure de sodium étant en suspension dans la tétraline, 5 à 10 grammes d'hydrure ont été décomposés par un mélange d'eau et d'alcool, le volume gazeux refroidi a été mesuré par un compteur Junker indiquant le 1/10 de litre. Sur une partie aliquote de la liqueur alcaline obtenue, on titre NaOH par H^2SO^4 $\frac{n}{1}$ en présence de méthyl orange.

1 cm^3 de H^2SO^4 $\frac{n}{1}$ correspond à 0,023 grammes de Na et à 0,024 grammes de NaH.

On connaît donc par ce titrage la quantité de sodium ou d'hydrure de sodium contenue dans le catalyseur. On peut alors calculer le volume gazeux que l'on devrait obtenir dans les deux cas et, par comparaison avec le volume réel mesuré, on en déduit si l'on a affaire au sodium ou à l'hydrure.

CHAPITRE III.

PRÉPARATION D'HYDRURE DE SODIUM.

Généralités.

Dans l'autoclave décrit au chapitre précédent, on a soumis trois atomes-grammes (1) de sodium à des températures de 300°, 380° et 420°, et à des pressions d'hydrogène variables. Les quantités d'hydrogène fixées par le sodium différent avec les conditions expérimentales.

Résultats.

Voici exposés les résultats bruts d'expérience (tableau III). Dans la première colonne se trouve le temps en minutes, dans la deuxième les températures, dans la troisième les pressions. dans la quatrième les facteurs calculés ou déterminés graphiquement (voir exemple page 20), dans la cinquième la quantité d'hydrogène présent (calculé), enfin dans la sixième l'hydrogène qui a été fixé. En haut et en bas de chaque procès-verbal se trouvent indiquées la pression initiale à 20° et la pression finale après refroidissement qui permettent de calculer la quantité d'hydrogène présente au début de l'expérience et celle fixée après refroidissement.

Le chauffage de l'autoclave jusqu'à 250° a pris une demi-heure pour chaque essai, d'autre part pour s'assurer une réaction complète, les essais ont été prolongés également une demi-heure après la fin de l'hydrogénation. Cependant, pour ne pas surcharger le tableau qui suit, les lectures faites pendant ces périodes n'y ont pas été portées.

---

(1) On a choisi le poids correspondant à trois atomes-grammes, afin que les quantités d'hydrogène fixé soient facilement lisibles sur le manomètre.

TABLEAU III.

Préparation d'hydrure de sodium.

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT.	HYDROGÈNE FIXÉ.	VITESSE
				grs.	grs.	
Essai n° 1. — Pression initiale : 69 kg/cm² ; température de préparation : 235°.						
	20	69				
		$p°$ = 64,86	0,23.863	15,478	"	"
0	225	110	0,1.392	15,312	0,166	"
5	235	110,5	0,1.370	15,138	0,340	"
10	"	108	"	14,796	0,682	342
15	"	105,5	"	14,453	1,025	343
20	"	103	"	14.111	1,367	342
25	"	101	"	13,837	1,641	274
30	"	99	"	13,563	1,915	274
35	"	97	"	13,289	2,189	274
40	"	95	"	13,015	2,463	274
45	"	94	"	12,878	2,600	137
50	"	93	"	12,743	2,735	"
55	"	92	"	12,604	2,874	"
60	"	91	"	12,467	3.011	"
65	"	90	"	12,330	3,148	"
	20°	56				
Après refroidissement...		$p°$ = 52,65	0,23.863	12,561	2,917	"
Essai n° 2. — Pression initiale : 73 kg/cm² ; température de préparation : 310°.						
	20	73				
		$p°$ = 68,62	0,23.863	16,375	"	"
0	255	124	0,1.311	16,256	0,121	"
5	280	125,5	0,1.254	15,737	0,638	"
10	310	122	0,1.174	14,322	2,053	1.415
15	"	119	"	13,970	2,405	352
20	"	116	"	13,618	2,757	352
25	"	114	"	13,383	2,992	235
30	"	112	"	13,148	3,227	235
35	"	112	"	"	"	"
	20°	60				
Après refroidissement...		$p°$ = 56.4	0,23.863	13,458	2,917	"
Essai n° 3 : Pression initiale : 73 kg/cm² ; température de préparation : 380°.						
	20	73				
		$p°$ = 68,62	0,23.863	16,375	"	"
0	255	124	"	16,256	0,119	"
15	290	128	0,1.202	15,385	0,990	"
25	335	129	0,1.148	14,809	1,566	"
35	370	133	0,1.092	14,523	1,852	"
40	375	132	0,1.082	14,272	2,103	"
60	380	131	0,1.074	14,069	2,306	"
	20°	60				
Après refroidissement...		$p°$ = 56,4	0,23.863	13.458	2,917	"
Essai n° 4 : Pression initiale : 71 kg/cm² ; température de préparation : 425°.						
	20	71				
		$p°$ = 66,74	0,23.863	15,927	"	"
0	280	125,5	0,1.262	15,816	0,111	"
20	350	128	0,1.128	14,438	1,489	"
45	400	138	0,1.054	14,545	1,382	"
70	410	139	0,1 041	14,467	1,460	"
105	425	140	0,1.021	14,294	1,633	"
	20	58				
Après refroidissement...		$p°$ = 54,53	0,23.863	13,010	2,917	"

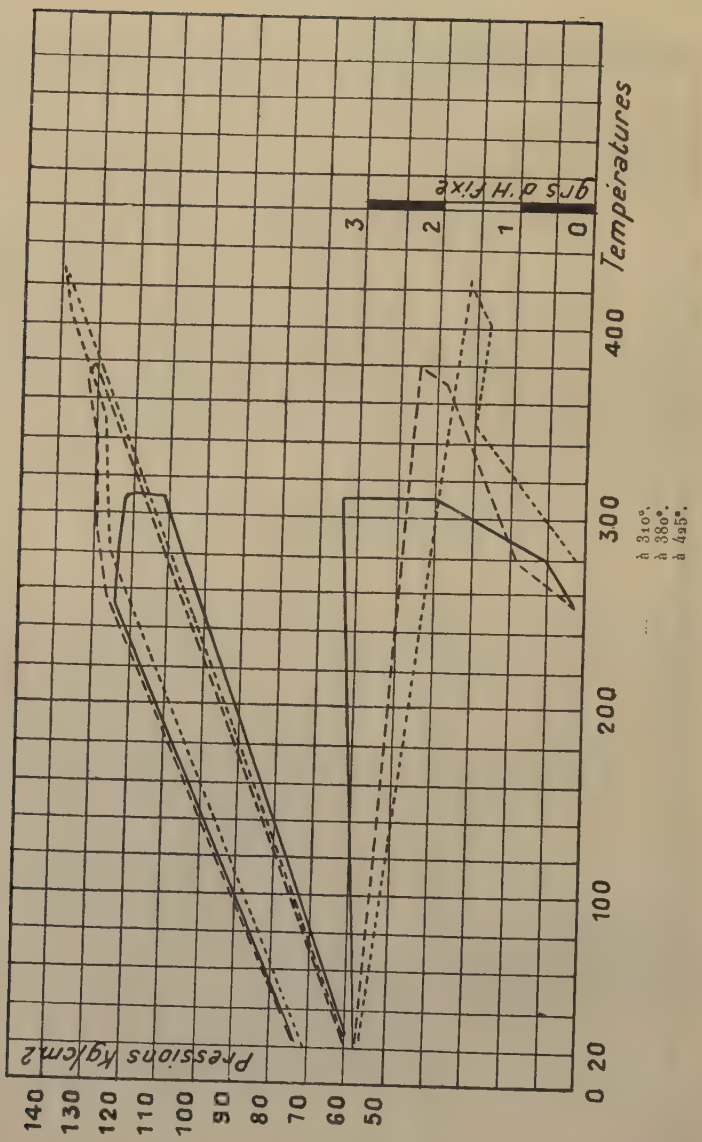


Fig. 3. — Préparation de 3 NaH.

Une autre série d'essais à une pression initiale de 115 kilogr./cm² et à des températures de 300°, 380°, 425° a donné des courbes d'absorption analogues. Pour ne pas surcharger le texte nous nous bornerons à les signaler.

Sur la figure 3 sont dessinés les graphiques correspondant à ces procès-verbaux. Les températures sont portées en abscisses, et en ordonnées les pressions kilogr./cm², ainsi que les quantités d'hydrogène fixé sur le sodium.

Les courbes supérieures représentent la variation de la pression en fonction de la température au cours de la préparation, et les courbes inférieures celle de la quantité d'hydrogène fixé sur le sodium.

Voici d'autre part le résumé (tableau IV) des résultats de ces différents essais :

TABLEAU IV.

NUMÉROS.	TEMPÉRATURE ° C.	PRESSION INITIALE à 20° kg/cm².	PRESSION FINALE à 20° kg/cm².	QUANTITÉ d'H fixée kg/cm².	QUANTITÉ d'H fixé à la température de l'essai grs.	QUANTITÉ d'H fixé après refroidissement sous pression grs.
1	235°	68	56	13	3,148	2,917
2	310°	73	60	13	3,227	2,917
3	380°	73	60	13	2,306	2,917
4	425°	71	58	13	1,633	2,917

Interprétation des résultats.

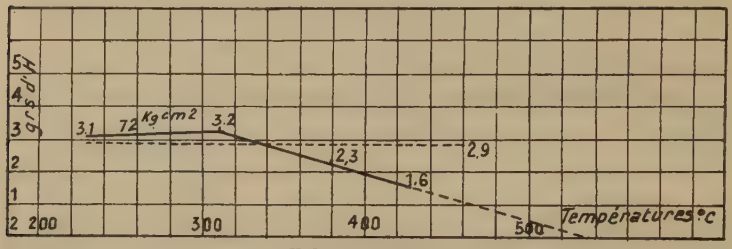
Avant tout examen il faut distinguer entre hydrogène fixé à chaud, c'est-à-dire calculé d'après la pression subsistant dans l'autoclave à la température de préparation, et hydrogène fixé à froid, c'est-à-dire calculé d'après la pression restant dans l'autoclave après refroidissement une fois l'hydrogénation terminée.

On remarque que la deuxième de ces quantités : hydrogène fixé à froid sur le sodium correspond à la quantité théorique nécessaire à la formation de NaH, à quelques milligrammes près.

En ce qui concerne la quantité d'hydrogène fixée par le sodium quand règne encore la température de préparation, on constate qu'elle est inférieure à celle fixée après refroidissement, d'autre part elle varie en sens inverse de la température; à partir de 300° la variation s'inscrit selon une droite : $Q = 6{,}5 - \frac{t}{90}$ (fig. 4); à 430°, on voit que la quantité d'hydrogène fixée à chaud, 1,6 gr., est environ la moitié de celle nécessaire à la formation de 3 NaH, de telle sorte que si l'on pouvait écrire la formule actuelle de l'hydrure, on aurait :

$$NaH^{1/2}.$$

Au cours du refroidissement sous pression, l'hydrure incomplet s'hydrogène à nouveau et donne l'hydrure complet NaH.



----- H fixé après refroidissement.
——— H fixé à chaud.

Fig. 4. — Variation de la quantité d'hydrogène fixée par 3 Na en fonction de la température.

En extrapolant on constate que l'hydrure NaH ne pourrait même plus se former à partir de l'instant où la température atteint 520° à 530° (fig. 4).

En résumé, la quantité d'hydrogène susceptible de se fixer sur le sodium varie en fonction inverse de la température. Ceci paraît provenir de la dissociation de l'hydrure de sodium.

Vitesse d'hydrogénation.

Dans ce qui suit on a défini la vitesse par le nombre de milligrammes d'hydrogène fixés par trois atomes grammes de sodium, non pas par unité de temps mais en cinq minutes.

Influence de la température (fig. 5).

Voici exposés ci-dessous, pour une pression initiale de 70 kilog./cm^2 et aux températures 235°, 310°, 380°, 425°, les temps

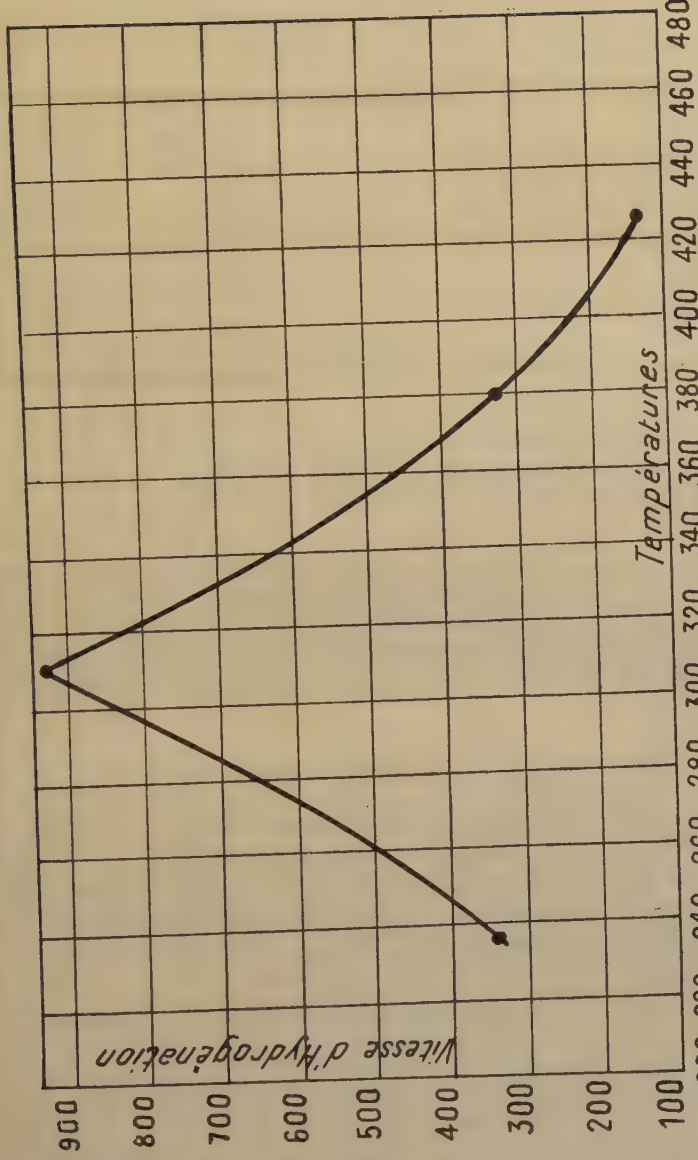


Fig. 5.
Variation de la vitesse d'hydrogénation du sodium en fonction de la température.

nécessaires pour fixer 1,5 gramme moitié de l'hydrogène nécessaire à la saturation du sodium :

	TEMPS en MINUTES.	VITESSE MOYENNE : milligrammes d'H fixés en 5 minutes.
235	22 1/2	331
310	8	937
380	24	312
425	71	105

C'est donc aux environs de 300° que la vitesse d'hydrogénation est la plus grande, au-dessus la vitesse apparente diminue et si l'on se permet d'extrapoler la courbe de la figure 5, on voit que vers 500° la vitesse s'annulerait.

Influence de la pression.

La pression semble ne pas avoir d'influence sur la formation de l'hydrure, si ce n'est de contrebalancer l'action de la température.

Influence de la quantité de sodium restant à hydrogéner.

La vitesse d'hydrogénation diminue évidemment en fonction de la quantité de sodium restant à hydrogéner, c'est-à-dire du début à la fin de la réaction. Elle diminue d'ailleurs d'autant plus vite qu'elle est plus élevée au commencement, c'est-à-dire que le sodium s'hydrogène vite.

CHAPITRE IV.

MÉCANISME DE L'HYDROGÉNATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES PURS EN PRÉSENCE D'HYDRURE DE SODIUM.

A. — Essais d'hydrogénation du benzène.

Le benzène, le naphtalène et l'anthracène ont été soumis à l'action de l'hydrogène sous pression et à différentes températures en présence d'hydrure de sodium. Le benzène cristallisable ne se laisse pas hydrogéner, ainsi qu'en témoignent les procès-verbaux courbes ci-contre :

ESSAI N° 9 (fig. 6).			ESSAI N° 10 (fig. 6).		
TEMPS en minutes.	TEMPÉRATURES ° C.	PRESSION kg/cm².	TEMPS en minutes.	TEMPÉRATURES ° C.	PRESSION kg/cm².
	20	60		20	60
0.....	296	111	0.....	160	82
15.....	380	126	15.....	254	107
30.....	352	122	30.....	270	109
45.....	380	126	45.....	280	110
60.....	352	122	60.....	280	110
75.....	320	115	75.....	350	126
90.....	285	106	90.....	355	127
105.....	265	104	105.....	340	124
120.....	260	102	120.....	360	128
135.....	260	102	135.....	400	136
			150.....	440	140
Après refroidissement.	20	60	Après refroidissement.	20	60

On voit qu'aux températures de 250-260° comme à 350° ou 400°, on n'a pas remarqué la moindre hydrogénation du benzène. L'essai avait été fait avec 3 molécules grammes de benzène et 3 molécules grammes d'hydrure de sodium préparé à 300° et 80 kilogrammes de pression initiale. Le liquide retiré avait d'ail-

leurs les caractéristiques suivantes : densité $15° = 0,884$; indice de réfraction $= 1,5014$, mettant en évidence la non-altération ou plutôt la non-hydrogénation de benzène par ce procédé.

B. — Hydrogénation du naphtalène.

Par contre, le naphtalène pur s'hydrogène facilement.
On sait que les facteurs qui influencent l'hydrogénation sont :

La pression;
La température;
La quantité de catalyseur;
Et enfin la nature du catalyseur.

Pression.

Nous avons effectué des essais d'hydrogénation de vapeurs de naphtalène entraînées par un courant d'hydrogène à pression atmosphérique, par l'hydrure de sodium à 300°. Ces essais n'ont donné aucun résultat. Ils ont été réalisés dans le four d'hydrogénation classique, tube de fer dans lequel se trouve l'hydrure fraîchement préparé, et chauffé par un enroulement de nickel-chrome.

Nos premiers essais d'hydrogénation dans l'autoclave montrèrent que pour hydrogéner 384 grammes de naphtaline, des pressions initiales d'hydrogène de l'ordre de 10 à 30 kilogr./cm^2 sont suffisantes; mais la vitesse d'hydrogénation est trop lente pour être facilement observable sur le manomètre.

Des pressions initiales de 50 kilogr./cm^2 suffisent pour amorcer la réaction, mais alors la quantité d'hydrogène présente dans l'autoclave risque de ne pas permettre l'hydrogénation complète des 3 molécules grammes de naphtaline mises en œuvre.

Pour ces différentes raisons, nous avons dû choisir une pression initiale d'environ 90 kilogr./cm^2. Lorsque l'hydrogénation est terminée et l'autoclave refroidi, la pression tombe à 25 kilogr./cm^2 environ. On peut craindre que cette pression soit insuffisante pour conduire la molécule à un stade plus hydrogéné, c'est pourquoi nous avons fait plusieurs essais à des pressions initiales supérieures à 90 kilogr./cm^2, nous n'avons pas observé une hydrogénation plus profonde de la molécule, l'absorption reste la même.

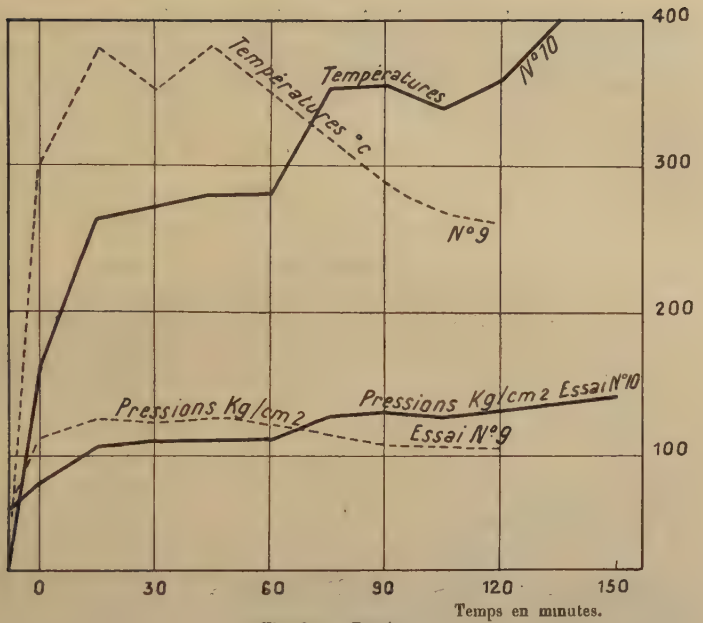


Fig. 6. — Benzène.

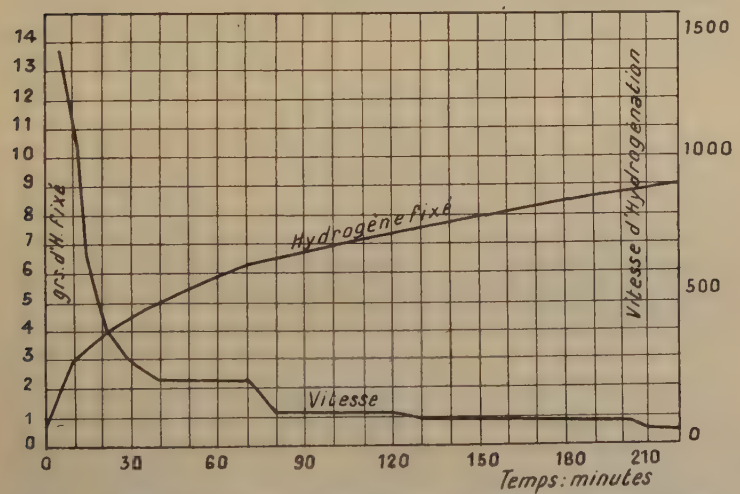


Fig. 7. — Hydrogénation à 250° de 3 moléc. naphtaline en présence de 3 moléc. de NaH préparées à 235° et 69 kg/cm² de pression initiale. (Essai n° 15.)

Voici les essais préliminaires qui en témoignent; nous les donnons sans autre interprétation que ce qui précède.

Essai 11.

Naphtaline 256 gr. (2 moléc. gr.). Hydrure 24,5 (1 moléc. gr.).

TEMPS MINUTES	TEMPÉRATURES C°	PRESSIONS KILOGR./CM².
—	—	—
	20	20
0	140	28
15	244	33
30	316	34
45	355	32
60	355	32
75	352	31
Après refroidissement	20	18

L'absorption n'a été que de 2 kilogr./cm².

On a fait une nouvelle introduction d'hydrogène afin de porter la pression initiale à 30 kilogr./cm².

Suite de l'essai 11.

TEMPS MINUTES	TEMPÉRATURES C°	PRESSIONS KILOGR./CM².
—	—	—
	20	30
0	»	»
15	240	48
30	285	48
45	320	52
60	320	49
75	320	45
90	320	42
105	320	40
120	320	40
135	320	39
Après refroidissement	20	20

L'absorption totale n'a été que de 12 kilogr./cm² (sur le manomètre).

Le produit extrait contient environ 40 p. 100 de tétraline distillant à 204° et 60 p. 100 de naphtaline non hydrogénée distillant à 210° que l'on a séparés par distillation et cristallisation répétée.

	ESSAI 12.	ESSAI 13.	ESSAI 14.
	kg/cm².	kg./cm².	kg./cm².
Pression initiale avant hydrogénation	80	100	119
Pression finale après refroidissement	16	35	45
Absorption	64	65	64

Il paraît donc bien certain que l'hydrogénation peut s'amorcer à des pressions de 20 kilogr./cm² de pression initiale (soit 35 kilogr./cm² à 320°), mais qu'elle ne peut se poursuivre à moins d'introduire de l'hydrogène frais pour maintenir ainsi une pression convenable. Quant aux pressions supérieures à 80 kilogr./cm², nous n'avons pas observé qu'elles aient une influence sur le degré d'hydrogénation, les quantités d'hydrogène fixées correspondant à la chute du manomètre ont été à peu près semblables pour des pressions initiales de 80, 100, 120 kilogr./cm², et le produit obtenu était de la tétraline. (Essais nos 12, 13, 14.)

Température.

La température nécessaire à l'hydrogénation semble être de 250° pour que la vitesse soit mesurable. L'essai n° 15 montre en effet la lenteur de la réaction à 250°. D'autre part il est prudent de ne pas dépasser des températures de l'ordre de 350°, car au-dessus nous avons remarqué fréquemment la formation de complexes organo-métalliques et de composés de polymérisation liquides qui ont des points d'ébullition supérieurs à celui de la naphtaline et s'étageant ainsi de 250 à 350°. Ces composés de polymérisation des huiles sont jaunes à fluorescence verte. Quand l'hydrogénation n'est pas complète on y trouve des cristaux jaune orangé. L'étude de ces produits n'entre pas dans le cadre de ce

travail, ce n'est d'ailleurs qu'accidentellement, quand la température d'hydrogénation a dépassé 350°, que nous les avons remarqués. On peut toutefois les rapprocher apparemment de ceux obtenus par Lebeau au cours de l'hydrogénation de la naphtaline au moyen de sodammonium. Nous avons donc choisi la température de 310, 320° comme étant la plus convenable.

Quantité de catalyseur.

Nous avons employé 3 molécules grammes d'hydrure de sodium pour 3 molécules grammes de naphtaline, soit une proportion de 18,8 p. 100 en poids. Avec cette quantité relativement forte, la vitesse est suffisamment élevée pour que la réaction soit bien visible sur le manomètre.

Exposé des résultats.

Voici les résultats d'expériences exposés sous forme de tableau. Le temps en minutes est placé dans la première colonne, les températures et les pressions dans la deuxième et la troisième. A l'aide de ces données on a appliqué la méthode décrite page 36, pour le calcul de l'hydrogène présent dans l'autoclave. Ces résultats remplissent la cinquième colonne, tandis que dans la quatrième se trouve le facteur ayant servi à ce calcul. Par différence entre l'hydrogène présent et l'hydrogène initial, on en déduit l'hydrogène fixé sur la naphtaline, colonne 6. Enfin dans la colonne 7 on a placé les vitesses, c'est-à-dire les milligrammes d'hydrogène fixés dans un intervalle de cinq minutes.

Remarque : La durée de l'expérience dépasse celle indiquée sur ce tableau. On a en effet supprimé toute la période de chauffage, la période de contrôle de fin de réaction pendant laquelle les variations du manomètre sont si faibles qu'elles sont illisibles.

TABLEAU V.

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline en présence de 3 molécules grammes de NaH préparées à 235° et à une pression initiale de 69 kg/cm².

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg-d'H.
		Essai n° 15. (Fig 7.)				
	20	$p^{20}=91$				
	"	($p^{0}=85,54$)	2,0488	17,525	"	"
0....	250°	150	0,1132	17,180	0,345	"
5....	"	138	"	15,807	1,718	1,373
10....	"	128	"	14,662	2,863	1,145
15....	"	122,5	"	14,032	3,493	630
20....	"	118,5	"	13,573	3,952	459
25....	"	115,5	"	13,230	4,295	343
30....	"	113	"	12,943	4,582	287
35....	"	111	"	12,714	4,811	229
40....	"	109	"	12,485	5,040	229
45....	"	107	"	12,255	5,270	229
50....	"	105	"	12,027	5,498	229
55....	"	103	"	11,798	5,727	229
60....	"	101	"	11,570	5,955	229
65....	"	99	"	11,340	6,185	229
70....	"	98	"	11,225	6,300	229
75....	"	97	"	11,111	6,414	115
80....	"	96	"	10,996	6,529	115
85....	"	95	"	10,881	6,644	115
90....	"	94	"	10,766	6,759	115
95....	"	93	"	10,652	6,873	115
100....	"	92	"	10,538	6,987	115
105....	"	91	"	10,424	7,101	115
110....	"	90	"	10,309	7,216	115
115....	"	89	"	10,194	7,331	115
120....	"	88	"	10,080	7,445	115
125....	"	87	"	9,965	7,560	85
130....	"	86,25	"	9,880	7,645	85
135....	"	85,5	"	9,794	7,731	85
140....	"	84,75	"	9,708	7,817	85
145....	"	84,25	"	9,622	7,903	85
150....	"	83,50	"	9,536	7,989	85
155....	"	82,75	"	9,450	8,075	85
160....	"	82,25	"	9,364	8,161	85
165....	"	81,50	"	9,278	8,247	85
170....	"	80,75	"	9,192	8,333	85
175....	"	79,25	"	9,106	8,419	85
180....	"	78,50	"	9,020	8,505	85
185....	"	77,75	"	8,934	8,591	85
190....	"	77,25	"	8,848	8,677	85
195....	"	76,50	"	8,763	8,762	85
200....	"	75,75	"	8,677	8,848	85
205....	"	75,25	"	8,591	8,934	85
210....	"	74,50	"	8,534	8,991	57

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
215....	"	74,00	"	8,476	9,049	58
220....	"	73,50	"	8,419	9,106	57
225....	"	73,00	"	8,362	9,163	57
230....	"	72,50	"	8,305	9,220	57
235....	"	72,00	"	8,247	9,278	58
240....	"	71,50	"	8,190	9,335	57
245....	"	71,00	"	"	9,393	58
250....	"	70,50	"	"	9,451	58
255....	"	70,00	"	8,018	9,509	58
Après refroidissemt à 0°		39	2,0488	"	"	"

La chute de pression a été de 46,54 kg/cm², la quantité totale d'hydrogène absorbé n'a été que de 9 gr. 5 au lieu de 12 gr. nécessaire pour la formation de tétraline.

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline avec 3 molécules grammes d'hydrure de sodium préparées à 300° et à pression initiale de 70 kg/cm².

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
			Essai n° 16. (Fig. 8.)			
	0	$p^0 = 85,54$	0,20488	17,525	"	"
	"	$p^{20} = 91$	"	"	"	"
	235	147	"	"	"	"
	275	156	"	"	"	"
0.....	290	156	0,1067	16,645	0,880	"
5.....	305	152	0,1046	15,907	1,618	738
10.....	"	145,5	"	15,227	2,298	680
15.....	"	137	"	14,334	3,191	893
20.....	"	132	"	13,811	3,714	523
25.....	"	128	"	13,392	4,133	419
30.....	310	124	0,1037	12,860	4,665	532
35.....	"	120	"	12,443	5,082	417
40.....	"	116	"	12,030	5,495	413
45.....	"	112	"	11,614	5,911	416
50.....	315	108	0,1025	11,069	6,456	545
55.....	"	104	"	10,660	6,865	409
60.....	320	100,5	0,1017	10,222	7,303	438
65.....	"	97	"	9,866	7,659	356
70.....	"	93,5	"	9,510	8,015	356
75.....	"	90	"	9,154	8,371	356
80.....	"	87	"	8,849	8,676	305
85.....	"	84	"	8,544	8,981	305
90.....	"	81	"	8,239	9,286	305
95.....	"	78	"	7,934	9,591	305

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
100....	"	75	"	7,629	9,896	305
105....	"	72	"	7,324	10,201	305
110....	"	69	"	7,018	10,507	305
115....	"	66,5	"	6,765	10,762	254
120....	"	64	"	6,510	11,015	254
125....	"	62	"	6,305	11,220	205
130....	"	60,5	"	6,154	11,371	151
135....	"	59	"	6,001	11,524	153
140....	"	58	"	5,900	11,625	101
145....	"	57	"	5,798	11,727	102
150....	"	56	"	5,696	11,831	104
155....	"	55,25	"	5,620	11,905	64
160....	"	54,50	"	5,544	11,981	76
165....	"	53,75	"	5,467	12,058	77
170....	"	53,25	"	5,416	12,129	71
175....	"	52,50	"	5,340	12,185	76
180....	"	51,75	"	5,264	12,261	76
185....	"	51,25	"	5,213	12,312	51
190....	"	50,75	"	5,162	12,363	51
195....	"	50,25	"	5,111	12,414	51
200....	"	50	"	5,086	12,439	25
205....	"	50	"	5,086	12,439	"
Pression finale après refroidissement à 20°..		26 kg/cm²	"	"	"	"
			"	"	"	"

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline par 3 molécules grammes d'hydrure de sodium préparées à 380° et à 70 kg/cm² de pression initiale.

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H. fixé en 5 min.
Essai n° 17. (Fig. 8.)						
	0	p^0=82,72	0,20488	16,947	"	"
	20	p^{20}=88	"	"	"	"
0.....	285	155	0,1079	16,720	0,227	"
5.....	"	"	"	"	"	"
10.....	310	150	0,1035	15,530	1,417	"
15.....	"	145	"	15,012	1,935	518
20.....	"	139	"	14,390	2,557	622
25.....	"	133	"	13,770	3,177	620
30.....	"	127	"	13,137	3,180	647
35.....	"	121	"	12,527	4,420	610
40.....	"	116	"	12,010	4,937	517
45.....	"	111	"	11,491	5,456	519

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H. fixé en 5 min.
50....	"	107	"	11,077	5,870	426
55....	"	103	"	10,663	6,284	414
60....	"	100	"	10,350	6,597	313
65....	"	97	"	10,042	6,905	308
70....	"	94	"	9,732	7,215	310
75....	"	91,5	"	9,473	7,474	259
80....	"	89	"	9,214	7.733	259
85....	"	87	"	9,007	7,940	207
90....	"	85	"	8,800	8,147	207
95....	"	83	"	8,593	8,354	207
100....	"	81	"	8,386	8,561	207
105....	"	79	"	8,179	8,768	207
110....	"	77	"	7,972	8,975	207
115....	320	75	1,020	7,648	9,299	324
120....	"	73	"	7,444	9,503	204
125....	"	71	"	7,240	9,707	204
130....	"	69	"	7,036	9,911	204
135....	"	67	"	6,832	10,115	204
140....	"	65	"	6,628	10,319	204
145....	"	63	"	6,424	10,523	204
150....	"	61	"	6,220	10,727	204
155....	"	59	"	6,016	10,931	204
160....	"	57	"	5,812	11,135	204
165....	"	55	"	5,608	11,339	204
170....	"	53	"	5,406	11,541	204
175....	"	51	"	5,202	11,745	204
180....	"	50,5	"	5,149	11,798	51
185....	"	50	"	5,098	11,849	51
190....	"	49,5	"	5,047	11,900	51
195....	"	49	"	4,997	11,950	51
200....	"	48,5	"	4,946	12,000	51
Après refroidissement à 20°.....		23	"	"	"	"

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline par 3 molécules grammes d'hydrure de sodium préparées à 425° et 70 kg/cm² de pression initiale.

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
		Essai n° 18. (Fig. 8.)				
	0	p^0=82,72	0,20488	16,947	"	"
	20	p^{20}=88	"	"	"	"
	210	145	"	"	"	"
	250	156	"	"	"	"
	275	161	"	"	"	"
0.....	305	160	1,045	16,620	0,327	"
5.....	"	157	"	16,414	0,533	206
10.....	"	151	"	15,787	1,160	627

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
15....	310	145	1,035	15,012	1,935	775
20....	"	139	"	14,390	2,557	622
25....	"	133	"	13,770	3,177	620
30....	"	128	"	13,252	3,695	518
35....	"	124	"	12,837	4,110	515
40....	"	120	"	12,423	4,524	414
45....	"	116,5	"	12,061	4,886	362
50....	"	113	"	11,699	5,248	362
55....	"	110	"	11,387	5,560	312
60....	"	107	"	11,077	5,870	310
65....	"	104,5	"	10,821	6,126	256
70....	"	102	"	10,560	6,387	261
75....	"	100	"	10,353	6,594	207
80....	"	98	"	10,145	6,802	208
85....	"	96	"	9,936	7,011	209
90....	"	94	"	9,729	7,218	203
95....	"	92	"	9,522	7,425	207
100....	"	90	"	9,315	7,632	207
105....	"	88	"	9,108	7,839	207
110....	"	86	"	8,901	8,046	207
115....	"	84	"	8,694	8,253	207
120....	"	82	"	8,487	8,460	207
125....	"	80	"	8,280	8,667	207
130....	"	78	"	8,073	8,874	207
135....	"	76	"	7,866	9,081	207
140....	"	74	"	7,659	9,288	207
145....	"	72	"	7,452	9,495	207
150....	"	70	"	7,245	9,702	207
155....	"	68	"	7,038	9,909	207
160....	"	66	"	6,831	10,116	207
165....	"	64	"	6,624	10,313	207
170....	"	62	"	6,417	10,530	207
175....	"	60	"	6,210	10,737	207
180....	"	58	"	6,003	10,944	207
185....	320	57	1,020	5,814	11,135	191
190....	"	56	"	5,712	11,237	102
195....	"	55	"	5,610	11,337	100
200....	"	54	"	5,508	11,439	102
205....	"	53	"	5,406	11,541	102
210....	"	52	"	5,304	11,643	102
215....	"	51	"	5,202	11,747	104
220....	"	50,50	"	5,151	11,797	50
225....	"	50	"	5,100	11,849	50
230....	"	49,5	"	"	"	50
235....	"	49	"	"	"	"
240....	"	48,5	"	4,496	12,001	"
Après refroidissement à 20°.....		23	"	"	"	"

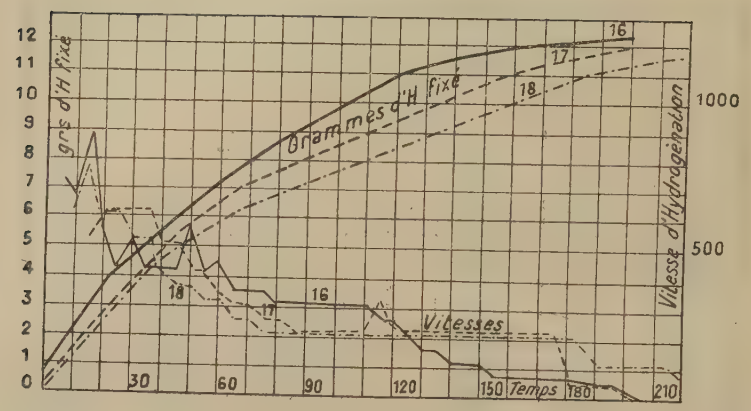


Fig. 8.

Hydrogénation de 3 moléc. de naphtaline à 300° et en présence de 3 moléc. de NaH préparées à 170 kg/cm²

et 300° Essai 16 ——

380° Essai 17 – – –

425° Essai 18 – – –

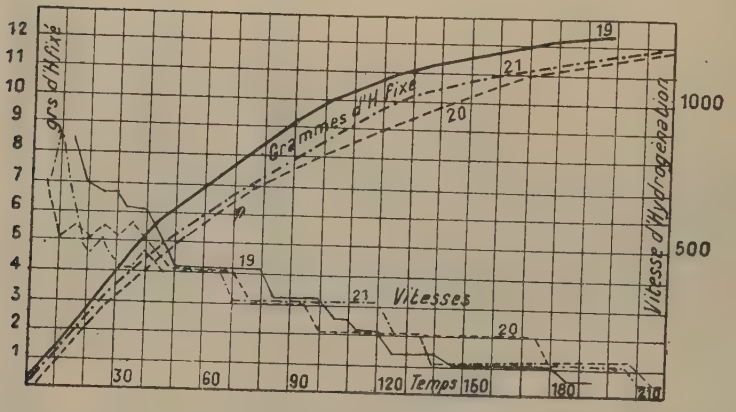


Fig. 9.

Hydrogénation de 3 moléc. de naphtaline à 300° et en présence de 3 moléc . de NaH préparées à 116 kg/cm²

et 300° Essai 19 ——

380° Essai 20 – – –

425° Essai 21 – · –

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline avec 3 molécules grammes de NaH préparées à 300° et 116 kg/cm² de pression initiale.

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
			Essai n° 19. (Fig. 9.)			
	0	p°=85,54	2,0488	17,525	"	"
	20	p^{20}=91	"	"	"	"
0....	275	165	1,095	18,067	"	"
5....	290	160	1,067	17,078	0,457	"
10....	300	155	1,051	16,286	1,239	882
15....	310	150	1,037	15,555	1,970	731
20....	315	144	1,025	14,760	2,765	795
25....	"	138	1,021	14,090	3,435	670
30....	320	132	1,017	13,425	4,100	665
35....	"	126	"	12,815	4,710	610
40....	"	120	"	12,205	5,320	610
45....	"	115	"	11,697	5,828	508
50....	"	111	"	11,291	6,234	406
55....	"	107	"	10,883	6,642	408
60....	"	103	"	10,476	7,049	407
65....	"	99	"	10,070	7,455	406
70....	"	95	"	9,663	7,862	407
75....	"	91	"	9,256	8,269	407
80....	"	87	"	8,849	8,676	407
85....	"	84	"	8,544	8,981	305
90....	"	81	"	8,239	9,286	305
95....	"	78	"	7,934	9,591	305
100....	"	75	"	7,629	9,896	305
105....	"	72,5	"	7,374	10,151	255
110....	"	70	"	7,120	10,405	254
115....	"	68	"	6,917	10,608	203
120....	"	66	"	6,713	10,812	204
125....	"	64,5	"	6,561	10,964	152
130....	"	63	"	6,408	11,117	153
135....	"	61,5	"	6,256	11,269	152
140....	"	60	"	6,103	11,422	153
145....	"	59	"	6,001	11,524	102
150....	"	58	"	5,900	11,625	101
155....	"	57	"	5,798	11,727	102
160....	"	56	"	5,696	11,829	102
165....	"	55	"	5,594	11,931	102
170....	"	54	"	5,492	12,033	102
175....	"	53	"	5,391	12,154	102
180....	"	52	"	5,289	12,236	102
185....	"	51,5	"	5,238	12,287	51
190....	"	51	"	"	"	50
195....	"	50,5	"	"	"	50
200....	"	50	"	5,074	12,451	50
Après refroidissement à 20°		26	"	"	"	"

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline avec 3 molécules grammes de NaH préparées à 380° et 116 kg/cm² de pression initiale.

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. ° C.	PRESSIONS Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT. gr.	HYDROGÈNE FIXÉ. gr.	VITESSE. mm/g. d'H.
		Essai n° 20. (Fig. 9.)				
	0	$p^o = 82,72$	0,20188	16,947	"	"
	20	$p^{20} = 88$	"	"	"	"
	220	148	"	"	"	"
	265	160	"	"	"	"
0....	300	164	0,1047	17,178	"	"
5....	"	157	"	16,445	0,502	733
10....	305	152	0,1045	15,928	1,919	517
15....	"	147	"	15,370	1,577	558
20....	"	142	"	14,856	2,091	514
25....	310	138	0,1035	14,286	2,661	570
30....	"	134	"	13,872	3,175	514
35....	315	130	0,1025	13,320	3,627	452
40....	"	125	"	12,910	4,037	410
45....	"	122	"	12,500	4,447	410
50....	320	118	0,1020	12,032	4,915	408
55....	"	114	"	11,624	5,323	408
60....	"	110	"	11,216	5,731	408
65....	"	106	"	10.809	6.138	407
70....	"	102	"	10,401	6,546	408
75....	"	99	"	10,095	6,852	306
80....	"	96	"	9.792	7,155	303
85....	"	93	"	9,480	7,467	312
90....	"	90	"	9,177	7,770	303
95....	"	87	"	8,872	8,075	305
100....	"	85	"	8,668	8,279	204
105....	"	83	"	8,466	8,481	202
110....	"	81	"	8,262	8,685	204
115....	"	79	"	8,058	8,889	204
120....	"	77	"	7,854	9,093	204
125....	"	75	"	7,650	9,297	204
130....	"	73	"	7,446	9,501	204
135....	"	71	"	7,242	9,705	204
140....	"	69	"	7,038	9,909	204
145....	"	67	"	6,834	10,113	204
150....	"	65	"	6,630	10,317	204
155....	"	63	"	6,426	10,521	204
160....	"	61	"	6,222	10,725	204
165....	"	59	"	6,016	10,931	206
170....	"	58	"	5,914	11,033	202
175....	"	57	"	5,812	11,135	202
180....	"	56	"	5,712	11,235	100
185....	"	55	"	5,610	11,337	102
190....	"	54	"	5,508	11,439	102
195....	"	53	"	5,406	11,541	102
200....	"	52	"	5,304	11,643	102
205....	"	51	"	5,202	11,745	102
210....	"	50	"	5,100	11,848	102
215....	"	49,5	"	5,048	11,899	52
220....	"	49	"	4,998	11,949	50
225....	"	48,5	"	4,947	12,000	51
Après refroidiss^t 20°		23	"	"	"	"

Hydrogénation de 3 molécules grammes de Naphtaline en présence de 3 NaH préparé à 425° et à une pression initiale de 116 kg/cm².

TEMPS en MINUTES.	TEMPÉRATURES. °C	PRESSIONS. Kg/cm².	FACTEURS.	HYDROGÈNE PRÉSENT gr.	HYDROGÈNE FIXÉ gr.	VITESSE. m/mg. d'H.
		Essai n° 21. (Fig. 9.)				
	5	$p^{o} = 82{,}72$	2,0488	16,947	"	"
	20	$p^{20} = 88$	"	"	"	"
	255	157	"	"	"	"
0....	305	163	1,045	17,042	"	"
5....	310	158	1,035	16,358	0,589	684
10....	315	151	1,025	15,472	1,545	886
15....	"	145	"	14,803	2,144	669
20....	"	140	"	14,350	2,597	453
25....	"	135	"	13,847	3,100	503
30....	"	131	"	13,427	3,520	420
35....	"	127	"	13,017	3,930	410
40....	320	123	1,020	12,546	4,401	471
45....	"	119	"	12,138	4,809	408
50....	"	115	"	11.730	5,217	408
55....	"	111	"	11,322	5,625	408
60....	"	107	"	10,914	6,033	408
65....	"	103	"	10,506	6,441	408
70....	"	100	"	10,200	6,747	306
75....	"	97	"	9,894	7,053	306
80....	"	94	"	9,588	7,359	306
85....	"	91	"	9,282	7,765	306
90....	"	88	"	8,976	7,971	306
95....	"	85	"	8,670	8,277	306
100....	"	82	"	8,364	8,583	306
105....	"	79	"	8,058	8,889	306
110....	"	76	"	7,752	9,195	306
115....	"	73	"	7,446	9,501	306
120....	"	70	"	7,140	9,807	306
125....	"	68	"	6,936	10,011	204
130....	"	66	"	6,732	10,215	204
135....	"	64	"	6,528	10,419	204
140....	"	63	"	6,426	10,521	102
145....	"	62	"	6,324	10,623	102
150....	"	61	"	6,222	10,725	102
155....	"	60	"	6,120	10,827	102
160....	"	59	"	6,008	10.939	112
165....	"	58	"	5,906	11,041	102
170....	"	57	"	5,804	11,143	102
175....	"	56	"	5,702	11,245	102
180....	"	55	"	5,600	11,347	102
185....	"	54	"	5,498	11,449	102
190....	"	53	"	5,396	11,551	102
195....	"	52	"	5,294	11,653	102
200....	"	51	"	5,192	11,755	102
205....	"	50	"	5,090	11,857	102
210....	"	49,5	"	5,049	11,898	51
215....	"	49	"	4,998	11,949	51
Après refroidissement 20°		23	"	"	"	"

Ces longs procès-verbaux se résument dans le petit tableau suivant :

TABLEAU VI.

ESSAI N°	CONDITIONS DE PRÉPARATION du catalyseur.		HYDROGÉNATION.				
	PRESSIONS kg/cm².	TEMPÉRATURES ° C.	PRESSIONS initiales kg/cm².	TEMPÉRATURES ° C.	HYDROGÈNE FIXÉ. grammes.	DURÉE POUR FIXER 6 grs. minutes.	VITESSE m/mg. d'H fixé en 5 minutes.
15....	69	235	91	256	9,5	163	184
16....	73	310	91	320	12,439	64	468
17....	73	380	88	320	12,001	76	394
18....	71	425	88	320	12,001	98,5	304
19....	116,5	310	91	320	12.451	59	508
20....	116,5	380	88	320	12,000	78.5	382
21....	114	425	88	320	11,949	80	375

Interprétation des résultats.

a. *Quantité d'hydrogène fixée.*

Elle est pratiquement de 12 grammes, soit 4 grammes par molécule gramme de naphtaline.

b. *Produit obtenu.*

Le produit formé est du tétrahydronaphtalène, en effet la densité des liquides varie de 0,970 à 0,977 (à 20° C) et l'indice de réfraction de 1,548 à 1,552 contre 1,543 à 1,547 pour le corps pur.

	DENSITÉ. A 20°.	INDICE DE RÉFRACTION.
Essai n° 16.	0,970	1,548
Essai n° 17.	0,975	1,551
Essai n° 18.	0,974	1,550
Essai n° 19.	0,972	1,549
Essai n° 20.	0,973	1,550
Essai n° 21.	0,977	1,552

Le point d'ébullition est d'ailleurs 204°.

c. *Vitesse d'hydrogénation.*

Nous avons cherché à nous rendre compte de l'allure de la vitesse de l'hydrogénation au cours de ces essais précédents. Les courbes des figures 7, 8, et 9 nous montrent déjà l'allure générale de la vitesse qui décroît régulièrement du début à la fin de la réaction. La comparaison en est cependant malaisée, c'est pourquoi nous avons calculé la vitesse moyenne (milligrammes d'hydrogène fixés en cinq minutes) pendant le temps nécessaire à l'absorption de 6 grammes d'hydrogène, la moitié de ce qui est nécessaire pour obtenir la tétraline.

Cependant, pour éviter les erreurs de départ, puisque le o de ces essais est un peu arbitraire, nous avons observé le temps nécessaire pour passer de 2 gr. 3 à 8 gr. 3 d'hydrogène fixés, puis nous en avons tiré la vitesse moyenne.

Les résultats sont inscrits au tableau VI.

On constate que l'activité du catalyseur diminue quand la température de préparation augmente, mais semble indépendante de la pression de préparation, quoique légèrement plus élevée.

Le catalyseur préparé à 300° et à 116 kilogr./cm² de pression initiale est le plus actif, il semble que l'on puisse dire qu'un catalyseur est d'autant plus actif qu'il a été préparé à plus basse température et à pression plus élevée.

d. *État du catalyseur après la réaction.*

ESSAI n°.	POIDS de SUBSTANCE analysée tétraline + hydrure grs.	VOLUME d'H dégagé.	H^2SO^4 N cm³	POIDS CORRESPONDANT calculé en Na.	POIDS CORRESPONDANT calculé en NaH.	VOLUME CORRESPONDANT d'hydrogène que l'on devrait obtenir avec Na.	VOLUME CORRESPONDANT d'hydrogène que l'on devrait obtenir avec NaH.	D'OÙ ÉTAT.
16.....	8,5	5	4,42	5,08	5,3	2,47	4,95	NaH
17.....	9,5	6,7	5,47	6,4	6,56	3,11	6,12	NaH
18.....	9	7	6,18	7,1	7,41	3,46	6,92	NaH
19.....	8	4	3,52	4,04	4,22	1,97	3,94	NaH
20.....	9,5	6,8	5,71	6,56	6,85	3,2	6,4	NaH
21.....	10,2	8,4	6,33	7,28	7,59	3,5	7,1	NaH

Ces analyses, à quelques différences près dues à l'imprécision de la méthode, donnent donc la certitude que le catalyseur reste hydrure de sodium au cours de l'hydrogénation.

C. — Hydrogénation de l'anthracène pur.

L'hydrogénation de l'anthracène est extrêmement rapide ainsi qu'en témoigne la courbe ci-jointe, figure 10. Le produit obtenu est un mélange d'hydrures d'anthracène. Par dissolution

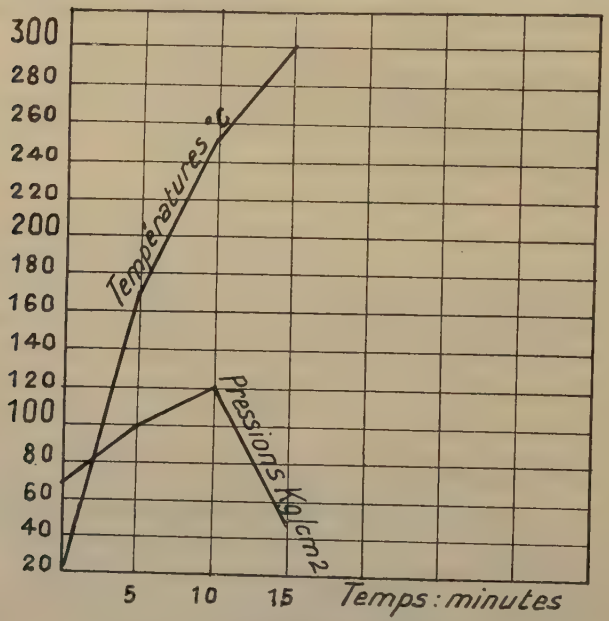


Fig. 10. — Hydrogénation de l'anthracène.

dans l'alcool et précipitation des picrates et enfin par cristallisation fractionnée on a pu isoler une forte quantité de picrate de tétracène.

En décomposant celui-ci par l'ammoniaque, on obtient le tétrahydroanthracène. $PF = 103°$ C.

La quantité obtenue représente 50 p. 100 du produit hydrogéné.

Nous avons également mis en évidence le méso-dihydroanthracène $PF = 108°$ C, et de petites quantités d'hexa et d'octo hydrure d'anthracène.

L'hydrure ne permet pas une hydrogénation limitative et sélective comme dans le cas de la naphtaline. Nous avons même réussi à préparer assez facilement certains hydroanthracènes à leur différent degré d'hydrogénation, en ne mettant dans l'autoclave que la quantité théorique d'hydrogène.

Hydrogénation de 2 molécules grammes d'anthracène pur :

TEMPS MINUTES.	TEMPÉRATURE ° C.	PRESSION Kg/cm².
0	20°	70
5	170°	100
10	250°	120
15	300°	50
Pression après refroidissement	20°	24

Absorption : 46 kilogrammes.

D. — Hydrogénation du dibenzyle et du stilbène.

Le dibenzyle $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - C^6H^5$, comme le benzène, ne se laisse pas hydrogéner à 300°.

Au contraire le stilbène $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$ donne du dibenzyle dès 275° — $PE = 284 - 285°$.

E. — Mécanisme de l'hydrogénation.

D'une part le benzène, le dibenzyle ne s'hydrogènent pas, et du naphtalène seul le noyau benzénique est hydrogéné pour donner la tétraline. Le stilbène par contre voit sa double liaison saturée et l'anthracène fixe jusqu'à 8 atomes d'hydrogène.

Il est donc évident que la capacité à l'hydrogénation dépend de la constitution stéréochimique de l'hydrocarbure. Il semble que dans celui-ci doit exister une liaison assez mobile pour se combiner avec l'hydrure d'une façon pour le moins temporaire. Nous n'avons pas énoncé les mots combinaisons intermédiaires

pour la raison que nous n'avons jamais pu isoler ces combinaisons organo-sodiques susceptibles de jouer le rôle de catalyseur.

D'autre part, nous avons constaté que la nature de l'hydrure a une influence très nette sur la vitesse d'hydrogénation (cas de la naphtaline). Plus la température de préparation est élevée, moins l'hydrure est actif. La pression de préparation semble au contraire augmenter l'activité du catalyseur. Ces phénomènes peuvent être interprétés comme les signes caractéristiques d'une altération de la surface de l'hydrure permettant une plus ou moins facile dissolution de l'hydrogène.

L'activation de l'hydrogène résulterait dès lors plus d'une activation au contact de l'hydrure de sodium que de la dissociation de NaH avec libération d'hydrogène négatif.

DEUXIÈME PARTIE.

HYDROGÉNATION DES DÉRIVÉS DU GOUDRON DE HOUILLE

EN PARTICULIER :

BENZÈNE, NAPHTALÈNE, ANTHRACÈNE, BRAI.

Après une introduction bibliographique des méthodes employées pour l'hydrogénation des dérivés du goudron de houille, nous exposerons les résultats que nous avons obtenus, d'une part par la méthode Bergius, et d'autre part à l'aide de la méthode précédente à l'hydrure de sodium.

CHAPITRE PREMIER.

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE À L'HYDROGÉNATION DU GOUDRON DE HOUILLE ET DE SES DÉRIVÉS.

A. — Benzène.

a. La méthode de Berthelot d'hydrogénation par l'acide iodhydrique conduit au cyclohexane C^6H^{12} (15), tandis que la méthode de Lebeau et Picon (16) au sodammonium, ne transforme pas le benzène. Ce fait est à rapprocher de nos propres résultats de l'essai d'hydrogénation du benzène en présence d'hydrure de sodium. Le *Chemical Research* (17) brevète un procédé de transformation du benzène en cyclohexane par de l'hydrogène naissant, provenant de l'action de la vapeur d'eau, sur de l'oxyde ferreux à 600°.

b. L'hydrogénation catalytique du benzène est facilement réalisable avec des catalyseurs actifs. Des vapeurs de benzène et d'hydrogène passant sur du nickel réduit à 180° sont hydrogénées en cyclohexane. L'hydrogénation du noyau est alors complète.

---

(15) *C. R.*, t. 64, p. 710.
(16) *Bull. Soc. Chim.* (4) 17, p. 80, 1914.
(17) *B. F.*, n° 557.749.

De même avec de la mousse de platine à 100°. Certains catalyseurs sont moins actifs; le palladium ne réalise la saturation du noyau que jusqu'au cyclohexène (18). D'autres corps catalyseurs d'hydrogénation ne le sont pas pour le benzène. Tels sont le fer, le cuivre, l'hydrure de sodium.

La température d'hydrogénation à l'aide du nickel est de 180°. Au-dessus de 300° il y a déshydrogénation du noyau avec formation de méthane et dépôt de carbone. Pfoff et Brunck (19) ont mis en évidence l'influence du support du catalyseur. En effet, un nickel réduit sur un support de terre argileuse permettrait l'hydrogénation du benzène jusqu'à 500°.

Enfin, des mélanges de catalyseurs divers permettraient également l'hydrogénation du benzène. C'est ainsi que l'*Akt. Ges. f. Anilinfabrikation* (20) brevète l'emploi d'un mélange de CuO, NiO, MnO à 160°-200°, sous pression de 30 kilogrammes. Par le DRP. 369.374 on brevète un mélange de deux métaux du groupe du fer avec un troisième tel que l'argent ou cuivre.

c. Par la méthode d'Ipatief, à 250° et 100 kilogr./cm² et avec la catalyseur NiO, on arrive quantitativement au cyclohexane, tandis que la méthode Bergius est complètement inefficace, ainsi que nous le verrons plus loin.

B. — Naphtalène.

a. Bamberger réalisa la transformation du naphtalène en tétrahydronaphtalène par l'hydrogène provenant de l'action du sodium sur l'alcool amylique (21). Antérieurement il avait obtenu le dérivé dihydro, par action du sodium sur l'alcool éthylique.

Berthelot chauffant la naphtaline avec une solution d'acide iodhydrique à 280°, en tube scellé, obtint un mélange de $C^{10}H^{10}$ et $C^{10}H^{12}$ (22).

---

(18) Lunge et Akunoff, *Z. f. An. chem.*, 24, 191, 1909.
(19) Ber, 56, p. 2463, 1923.
(20) *D. R. P.*, 383.540.
(21) Bamberger et Kitschelt, *Ber.*, t. 23, p. 1560, 1890.
(22) *Bull. Soc. Chim.*, 9, p. 288, 1868.

Wreden (23) répétant ces expériences, mais en ajoutant de l'iodure de phosphonium, obtint un mélange liquide bouillant de 80° à 300°, duquel il a extrait $C^{10}H^{20}$ (hexahydrocymol). Antérieurement (24) il avait obtenu le décahydrure avec un mélange d'acide iodhydrique et de phosphore à 260° pendant trente-six heures.

Bayer, opérant avec un mélange d'iode et de phosphore à 190°, avait obtenu le tétrahydrure de naphtalène. Par la même méthode, Gräbe (25) arrive au tétrahydrure en opérant à 225°, tandis qu'à 260 il va jusqu'au dérivé hexa. Aggrestini (26) réalise l'hydrogénation jusqu'à l'hexahydrure.

La méthode d'hydrogénation de Lebeau et Picon, à l'aide du sodammonium conduit facilement au dérivé tétrahydrogéné, mais il y a polymérisation d'environ 10 p. 100 du naphtalène mis en œuvre, en des produits liquides légèrement jaunes, bouillant jusqu'à 400°, qui sont à rapprocher, tout au moins apparemment, des produits obtenus en cours de l'hydrogénation à l'aide de l'hydrure de sodium.

b. L'hydrogénation catalytique est extrêmement rapide et facile. Nous citerons pour mémoire les travaux de Sabatier, Senderens (27) d'hydrogénation de la naphtaline en tétrahydrure à l'aide de nickel réduit à 200°; de Leroux (28), de Willstatter et Hatt (29) qui, à l'aide de 20 à 40 p. 100 de mousse de platine, arrivent à transformer le naphtalène dissous dans l'acide acétique glacial en décahydrure; de Skita (30) à l'aide de 12 p. 100 de platine colloïdal arrive également au décahydrure à partir de naphtalène dissous dans l'acide acétique glacial.

Ipatief (31) chauffant la naphtaline en autoclave à 180°, sous pression d'hydrogène de 100 atm. en présence d'oxyde de nickel, la transforme successivement en tétrahydrure puis en décahydrure. Avec un mélange catalytique composé de NiO et

---

(23) *Annalen 187*, p. 164, 1887.
(24) *Annalen 155*, p. 270, 1870.
(25) *Ber.*, 5, p. 678, 1878. *Ber. 16*, p. 3028, 1883.
(26) *Gazz. Chim. ital. XII*, 495, 1883.
(27) *C. R. 132*, 1237, 1901.
(28) *C. R. 139-672*, 1904, *An. de chimie physique* (8) p. 458, 1911.
(29) *Ber. 45*, p. 1474, 1912; 46, p. 527, 1913.
(30) *Ber. 45*, p. 3592, 1912.
(31) *Ber. 40*, p. 1886, 1907.

Al^2O^3, et en maintenant l'appareil pendant trente heures à 480°, il a transformé la naphtaline en benzène, toluène, orthoxylène (21 p. 100 de produits bouillant entre 75° et 170°) et le reste en tétraline (32).

L'application industrielle de l'hydrogénation catalytique s'est largement développée ces dernières années, surtout en Allemagne. Schröeter (33) réalise la transformation de la naphtaline en tétraline et décaline sous pression de 25 kilogrammes à 160° en présence de nickel réduit. Des brevets ont trait à la purification préalable de la naphtaline à l'aide de la terre d'infusoire, de métaux finement divisés (Ni, Fe) ou de sodium (34), ou enfin de combinaisons telles que : amidure de sodium, carbure de calcium ou carbure d'aluminium (35).

D'autres procédés exploitent des mélanges de catalyseurs tels que Ni-Cu, Mn (36) en phase vapeur, ou des oxydes de terres rares (37), ou enfin des oxydes de cuivre, manganèses sur support de Kieselguhr, en opérant sous pression de 30 kilogr./cm^2 à 200° (38) pour n'obtenir que la tétraline.

e. MM. Kling et Florentin (39) ont retrouvé les mêmes résultats qu'Ipatief, mais toutefois en opérant sans catalyseur. Et en faisant agir simplement l'hydrogène sous pression à 100 atm. et à une température d'au moins 475° sur la naphtaline, ces auteurs ont réussi à la transformer partiellement en liquide (25 p. 100) contenant une petite quantité de carbure benzénique (1 à 5 p. 100).

C. — Anthracène.

a. Par action de l'amalgame de sodium, l'anthracène donne un dérivé dihydro et tetrahydro (40). L'acide iodhydrique se révèle aussi actif que pour le naphtalène et sous son action on

(32) *Ber.*, t. 58, p. 1, 1925.
(33) *Annalen 426*, 1922.
(34) *D. R. P.* 324.862.
(35) *D. R. P.* 324.863.
(36) *D. R. P.* 298.541.
(37) *D. R. P.* 301.275.
(38) *D. R. P.* 369.944, Afga.
(39) *Bull. Soc. chimique*, 1927, t. 41-42, p. 873.
(40) *J. Pharm. et Chem.*, 10, p. 97.

obtient le dérivé *di* = ou l'hexa = hydro, et à 250° un perhydrure (41). Dans certaines conditions il y a rupture de la molécule et on obtient à côté des dérivés hydrogénés des hydrocarbures benzéniques ou monocycliques comme le toluène (42).

On peut enfin d'un dérivé déjà hydrogéné (octohydrure) passer également à un dérivé perhydrogéné (tétra-décahydrure) par action de l'acide iodhydrique et de phosphore (43). Par la méthode de Lebeau, au sodammonium, on obtient le dihydrure.

b. L'hydrogénation catalytique, à l'aide de Ni réduit, permet d'obtenir divers dérivés, soit l'octohydrure ou le tétrahydrure, suivant la température, et au-dessus de 250° il y a déshydrogénation (44).

c. Par la méthode d'Ipatief on obtient successivement le tétrahydrure, le décahydrure et le perhydrure (45).

La méthode Bergius permet l'hydrogénation de l'anthracène vers 450° et 100 kilogr./cm² de pression. Si la température s'élève il y a rupture moléculaire des fractions hydrogénées avec formation de carbure benzénique (46).

D.

Des composés voisins de l'anthracène tels que l'acénaphtène, ($C^{12}H^{10}$), fluorène ($C^{13}H^{10}$), phénanthrène ($C^{14}H^{19}$) ont également été hydrogénés par les méthodes courantes. Cependant les composés plus lourds sont plus facilement hydrogénés par l'hydrogène sous pression et haute température (47). C'est pourquoi Spilker réalisa leur hydrogénation uniquement par le procédé Bergius, ainsi que les fluoranthrène ($C^{15}H^{10}$), pyrène ($C^{16}H^{10}$), naphtofluorène ($C^{17}H^{12}$), chrysène ($C^{13}H^{12}$). L'hydrochrysène avait été obtenu par Silbermann (48) par action de l'acide iodhydrique sur le chrysène.

---

(41) *C. R. 10*, p. 159.
(42) *Compuls. Beilstein.*
(43) Godchot, *C. R. 141*, p. 1020.
(44) Godchot, *C. R. 139*, p. 604.
(45) *Ber*, t. 41, p. 996-1000. *C. B.*, 1908, II, p. 329.
(46) Kling et Florentin, *Bull. Soc. chim.*, t. 41-42, p. 878.
(47) *Brennstoff Chemie 7*, p. 261, 1926.
(48) *Ber. 22*, p. 135, 1889.

E. — Brai.

L'étude de l'hydrogénation du brai, corps non défini d'une complexité extrême, est très délicate. Les composés définis peuvent être purifiés avant leur hydrogénation, et l'identification des produits formés est relativement facile. Dans le cas du brai les méthodes usuelles d'hydrogénation sont pratiquement inapplicables; les catalyseurs sont empoisonnés dès leur contact avec les composés azotés, sulfurés, oxygénés que renferme le brai. L'hydrogène naissant a trop peu d'activité pour se fixer sur les liaisons multiples, et à vrai dire on n'a jamais rien tenté dans ce sens. C'est pour ces différentes raisons que l'étude de l'hydrogénation du brai n'a été entreprise qu'à partir du moment où le procédé Bergius a été mis au point. Cependant, ne sachant que peu de chose du corps dont ils partaient, les auteurs de ces recherches se sont bornés à les diriger vers le domaine pratique : transformation du brai et asphalte en carburant ou huile de graissage. Ce n'est que dans le cours de ces dernières années que l'on a entrepris l'identification des corps dans les produits d'hydrogénation du brai ou des goudrons de houille. En fait, la chose a peu d'intérêt puisque les connaissances que l'on a de la matière première sont très réduites. Aussi, avant d'aller plus avant, il nous a semblé opportun de rappeler ici les travaux qui ont été exécutés dans le cours de ces dernières années. Dans cet ordre d'idées on a étudié le brai à l'aide de deux méthodes principales : la méthode par fractionnement thermique soit à pression ordinaire, soit sous vide, et la méthode par dissolution fractionnée.

Étude par distillation.

La distillation à pression ordinaire a réellement peu d'intérêt. En effet, on se rend compte que des composés dont le point d'ébullition est supérieur à 350° ne puissent être distillés sans décomposition. Le distillat est donc toujours le produit de destruction du brai.

La distillation simple donne un distillat qui contient de l'eau, de l'ammoniaque, du benzol, de la naphtaline, des hydrocarbures

lourds cristallisés (49). Ces essais répétés (50) en cornues horizontales de 4 mètres cubes de capacité ont donné les résultats suivants :

Gaz et vapeur d'eau	25–28 p. 100
Huile légère	0,2 —
Huile anthracénique, Chrysène, picène, Résine rouge poisseuse	27–30 —
Coke	48–52 —

Dans une étude plus récente (51) Fischer a obtenu un distillat 43 p. 100 et 50 p. 100 de coke poreux. Les dernières gouttes passent à 560° et durcissent en se refroidissant.

En faisant tomber le brai fondu goutte à goutte dans la cornue chauffée, on obtient un distillat : 65 p. 100, masse noire et plastique, et 34 p. 100 de coke. Si l'on redistille le premier distillat une seconde fois dans les mêmes conditions, on obtient 81 p. 100 de distillat et 12 p. 100 de coke. A la troisième distillation le pourcentage de coke n'est plus que de 8. Comme on le voit, les distillats successifs sont de plus en plus stables à la chaleur, ou autrement dit ont moins de tendance à la cokéfaction.

En distillant avec injection de vapeur d'eau ou de gaz d'éclairage on diminue la décomposition.

Par distillation sous vide, 25 millimètres de mercure, on remarque un violent dégagement de gaz entre 100 et 200°.

Étude par dissolution.

1° Étude de Carnelly (52) :

Cet auteur pense avoir isolé dans le brai de houille deux bitumènes, l'un bouillant à 426-439°, facilement soluble dans CS^2 et le benzol, l'autre bouillant au-dessus de 439° se ramollissant à 190°, fondant vers 220° et fondu à 320°, peu soluble dans le benzol mais facilement soluble dans CS^2.

---

(49) Watson Smith, *J. Soc. Ch. ind.*, 1892, p. 119.
(50) Behrens, *Dingler Polyt. journ. 208*, p. 371.
(51) *Gesammelte Abhandlung zur Kenntniss der Kohle*, 1917, t. II, p. 261.
(52) *J. Chem. Soc.*, 1880, p. 174.

2° Kraemer pense avoir démontré que les produits solides du brai sont constitués par des hydrocarbures de la série formule C^nH^m, 60 p. 100 de $C^{2n}H^n$, 40 p. 100 de $C^{3n}H^n$.

3° Lemoine (53) sépare les produits solubles du brai en :

Carbures : carbures non saturés fondant à 45°

et Carbènes : carbures non saturés fondant à 200°.

4° Bernus (54) reprenant ces études définit les *carbures* comme étant bruns verts ou noirs, de la consistance du beurre, fluides à 50° et donnant au brai son pouvoir agglutinant.

Les *carbènes* au contraire se présentent sous la forme d'une poudre cristalline noire brillante fondant à 200°, dont les propriétés chimiques sont de différentes espèces, mais qui contiennent certainement des non saturés car ils fixent le brome. Ces carbènes donnent au brai sa dureté et son indéformabilité.

5° Étude de Donath et Asriel (55).

DÉSIGNATION.	C.	H.	N.	S.	EXTRACTION à l'éther de pétrole.	EXTRACTION au benzol.	EXTRACTION au CS^2.	RÉSIDU.
Brai mou ...	91,8	4,6	"	"	25,05	44,98	6,57	22,8
Brai demi-dur	94,3	3,98	0,14	0,77	15,14	40,03	7,10	38
Brai dur. ...	93,16	4,36	"	"	15,51	39,46	15,21	29

A l'extraction à l'éther de pétrole (50-60°) le brai dur donne un résidu consistant pâteux contenant 2,19 p. 100 d'anthracène, puis vient l'extraction au benzol et au sulfure de carbone. Le résidu final est une poudre noire qui à l'analyse chimique donne :

C — 89,2 p. 100.
H — 2,3 —
N — 0,7 —
O — 7,13 —
Cendres — 0,67 p. 100.

(53) *Sur la connaissance des brais minéraux*, 1902-1905.
(54) *Bull. Soc. chim. belg.*, 25 (p. 7-40).
(55) *Chem. Zeit.*, 1903 (1), p. 1099.

6° Travaux de Behrens (56). — Le brai provenant de la distillation du goudron jusqu'à obtention de l'huile de densité égale à 1,120 est mis à digérer avec du benzol et du sulfure de carbone froid, puis traité avec un mélange d'alcool et de benzol bouillant. Le résidu de ce traitement est une poudre noire (23,54 p. 100) donnant à l'analyse chimique :

C — 91,921
H — 3,15
Cendres — 0,87

et analogue à l'anthracite du Sudwales.

7° Travaux de Donath et Margosches (57) :

DÉSIGNATION.	BRAI MOU.	BRAI DEMI-DUR.	BRAI DUR.
Extrait à l'éther de pétrole	25,05	15,14	15,41
Extrait au benzol	44,98	40,13	39,86
Extrait au CS^2	6.57	7,10	15,21
Résidu charbonneux	22,82	38,06	29,39

8° Analyse de Habets (58) :

(Brai dur)
C — 75,32
H — 8,9
O — 16,06
Cendres : 0,63

La teneur en oxygène semble trop élevée (59).

9° Analyse de Constant et Rouget (60) :

	BRAI MOU.	BRAI DEMI-MOU.	BRAI DUR.
C	91	85,15	92,54
H	4,89	4,85	4,06
O, N, S	3,20	7,87	2,71
Cendres	0,31	2,54	0,04

(56) *Dingl. Polyt. Journ.*, t. 208, p. 369.
(57) *Chem. Ind.*, 1904, p. 220.
(58) *Steinkohlenbrikett.*
(59) Höfer, *Naturl. und Kunstl. Asphalt.*
(60) Gluckauf, 1909, p. 406.

10° Ab-der-Halden (61) étudie la préparation et les propriétés de ce qu'il appelle les huiles de brais.

Les huiles de brais sont obtenues par dissolution, soit du goudron, soit du brai dans un mélange d'éther de pétrole et de toluène, après avoir éliminé le carbone libre.

a. A partir du goudron : on dissout le goudron brut dans le toluène chaud puis on filtre le carbone libre.

Au filtrat on additionne son volume d'éther de pétrole. On laisse reposer le précipité qui se forme, on filtre et lave à l'éther de pétrole, puis on sèche dans le vide. On obtient 50-60 p. 100 de rendement.

b. A partir du brai : on épuise le brai à l'éther de pétrole puis à la solution obtenue on ajoute son volume de toluène; on filtre et sèche. Rendement 20 à 30 p. 100.

Propriétés des huiles de brai :

1° Se présentent sous forme d'une poudre brun chocolat;

2° Point de fusion 193°, après fusion se présentent sous une forme noire et brillante, à cassure nette;

3° Elles sont solubles dans les huiles de goudrons, le sulfure de carbone, insolubles dans l'éther ordinaire et les huiles de pétrole;

4° Elles distillent à 350°, se décomposent à 400° avec dégagement gazeux : 47,5 p. 100 de méthane, 50,2 p. 100 d'hydrogène;

5° Sous le microscope, se présentent en dilution sous un aspect colloïdal et le carbone libre du goudron se montre assemblé à ces huiles de brai d'une façon tout intime.

Tous ces travaux n'apportent que peu de lumière sur la constitution chimique du brai. On a bien pu séparer différentes classes de corps selon leur capacité de dissolution dans tel ou tel solvant, mais on n'a pu séparer de corps purs.

Du point de vue physico-chimie colloïdale, une étude très intéressante de Nellensteyn (62) met en évidence trois constituants de l'asphalte : le milieu huileux, une partie lyophile formée de

---

(61) Congrès de la Soc. techn. de l'industrie du gaz en France, 1913.

(62) *Chem. Weekbl.*, 1927, p. 414, t. 24, et *Rev. générale des routes.*

composés protecteurs, enfin une partie lyophobe constituée de carbone. Le milieu huileux forme la couche externe. Les composés protecteurs avec les particules de carbone forment les micelles d'asphalte dans lesquelles le carbone est placé au centre. Cette explication de la constitution du brai a l'avantage d'éclairer le processus d'action des solvants. Leur addition provoquant la floculation ou la peptisation, selon le solvant.

L'exposé des études faites sur le brai par fractionnnement thermique ou par dissolution apporte bien peu de lumière sur la nature du brai, sur la manière dont il pourra se comporter vis-à-vis de l'hydrogène. En résumé, le brai, à l'exclusion du carbone libre qu'il contient, est constitué d'hydrocarbures très riches en carbone, c'est-à-dire hautement non saturés et de caractère certainement aromatique et en solution colloïdale. L'hydrogène pourra vraisemblablement réagir sur les doubles liaisons. Mais ainsi que nous l'avons dit, il n'a pas moins fallu que la méthode Bergius (450° C et 100-200 kilogr./cm^2) pour réaliser l'hydrogénation du brai au sens le plus général du mot, car on sait que la haute température requise provoque la plupart du temps la décomposition des molécules, soit avant soit après hydrogénation. Le brai constitué d'hydrocarbures, dont le chrysène représente le terme le plus simple, va donc fixer de l'hydrogène en donnant des homologues de l'hydro-chrysène [étudié par Spilker (63)]; ce dernier (densité = 1.034) a une viscosité de 4,5° Engler à 50° C, déjà spéciale. Les produits d'hydrogénation du brai sont des huiles de graissage douées de viscosité remarquable (64). D'une façon plus générale, le goudron de houille contenant 50 p. 100 de brai donnera lui-même également des produits de haute viscosité, il y a en outre cracking des molécules avec formation de produits légers, ainsi qu'en témoignent les résultats suivants :

AVANT BERGINISATION.			APRÈS BERGINISATION.	
Densité..... 1.212			1.081	
Distillant jusqu'à 170° (éliminé) :			11 p. 100	53 p. 100 liquide.
170–230..... 3,7 p. 100	27,9 p. 100 solide.		16 p. 100	
230–330..... 24,2 p. 100			26 p. 100	
Résidu > 330. 71 p. 100			45 p. 100	

(63) Voir renvoi 47.

(64) *Chem. Zeit.*, 1926, n° 58, p. 402.

L'étude chimique des constituants des produits obtenus (65) indique la présence d'hydrocarbures saturés, non saturés en faible quantité, d'hydroaromatiques et aromatiques, benzène, toluène, xylène. Les phénols et les bases sont assez peu affectés par le traitement, les phénols lourds se transforment toutefois en phénols plus légers.

Mécanisme de l'hydrogénation par le procédé Bergius.

Pour terminer ce chapitre de l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques contenus dans les goudrons de houille, voici précisées les diverses hypothèses qui éclairent le processus de l'hydrogénation sous haute pression et à haute température.

Au cours du chauffage d'un hydrocarbure sous pression d'hydrogène, il y a apparemment impossibilité pour l'hydrogène de se fixer purement et simplement sur cet édifice moléculaire, puisque l'on sait que la chaleur a tendance à provoquer la réaction inverse. On peut admettre que :

$$Ar + H \rightleftarrows Ar\,H$$

représente une des réactions qui peuvent se produire, sous réserve qu'il ne faut pas voir dans ces flèches les signes d'une réaction reversible.

La fixation d'hydrogène purement et simplement doit donc être assez rare et n'a lieu vraisemblablement que dans le cas d'édifices moléculaires stables à haute température; c'est bien le cas de la plupart des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui ont ainsi donné les hydroaromatiques correspondants.

Cette thèse, admise par M. Spilker, pour ne citer qu'un récent travail (66), est en opposition avec celle de MM. Kling et Florentin qui estiment que l'hydrogénation est accompagnée d'un cracking. La molécule subit un ébranlement à une certaine température, fonction de la nature de l'hydrocarbure et des conditions opératoires, et appelée seuil de réaction. La présence de catalyseurs de cracking ($AlCl^3$) accentue l'ébranlement de la molécule jusqu'à la rupture. Le seuil de réaction s'abaisse, ce qui indique

(65) *Heyn. Chem. Zeit.*, 1926, n° 58, p. 403.
(66) Voir renvoi 47.

que la décomposition est antérieure à l'hydrogénation. Dans ce cas, au lieu d'obtenir le composé hydroaromatique pur, il y a formation de produit de décomposition plus léger.

Au contraire, l'addition de catalyseurs d'hydrogénation réels tels que le Ni et NiO (méthode d'Ipatief) devra favoriser le processus hydrogénation à l'exclusion du cracking. Les essais dont on fera l'exposé dans le chapitre suivant vont peut-être permettre d'apporter quelques éclaircissements à ce sujet.

CHAPITRE II.

HYDROGÉNATION DES DÉRIVÉS DU GOUDRON DE HOUILLE PAR LA MÉTHODE BERGIUS SANS CATALYSEUR D'UNE PART ET EN PRÉSENCE D'HYDRURE DE SODIUM D'AUTRE PART.

A. — Hydrogénation du benzène.

Le benzène chauffé sous pression d'hydrogène par la méthode Bergius ne subit aucune hydrogénation ainsi qu'en témoigne la courbe ci-jointe (67) [fig. 11]. Nous avons vu que la présence d'hydrure de sodium ne provoque pas davantage la fixation d'hydrogène. On peut donc affirmer que le noyau benzénique n'est pas hydrogéné par la méthode Bergius, que ce soit avec ou sans catalyseurs hydrogénants, tel que l'hydrure de sodium.

B. — Hydrogénation de la naphtaline.

Procédé Bergius. — A l'inverse de ce qu'ont observé MM. Kling et Florentin, nous n'avons remarqué aucune hydrogénation de la naphtaline pure ou industrielle entre 400° et 500° et sous 250 kilogr./cm² de pression d'hydrogène. Le noyau naphtalénique ne subit aucune altération. Les deux courbes ci-jointes le démontrent pleinement (67) [fig. 12 et 13].

En présence d'hydrure de sodium il en est autrement, et l'on a vu dans la première partie que l'hydrogénation de la naphtaline est facilement réalisée jusqu'à la tétraline. Ce serait le noyau non benzénique du naphtalène qui serait seul apte à fixer de l'hydrogène.

En présence d'hydrure de sodium, la naphtaline brute extraite par égouttage des huiles obtenues par distillation des goudrons de houille fixe également l'hydrogène et se liquéfie entièrement par la méthode à l'hydrure.

---

(67) *Bull. Société chimique*, 1927, p. 298.

Fig. 11. — Benzène. Fig. 12. — Naphtaline pure. Fig. 13. — Naphtaline technique.

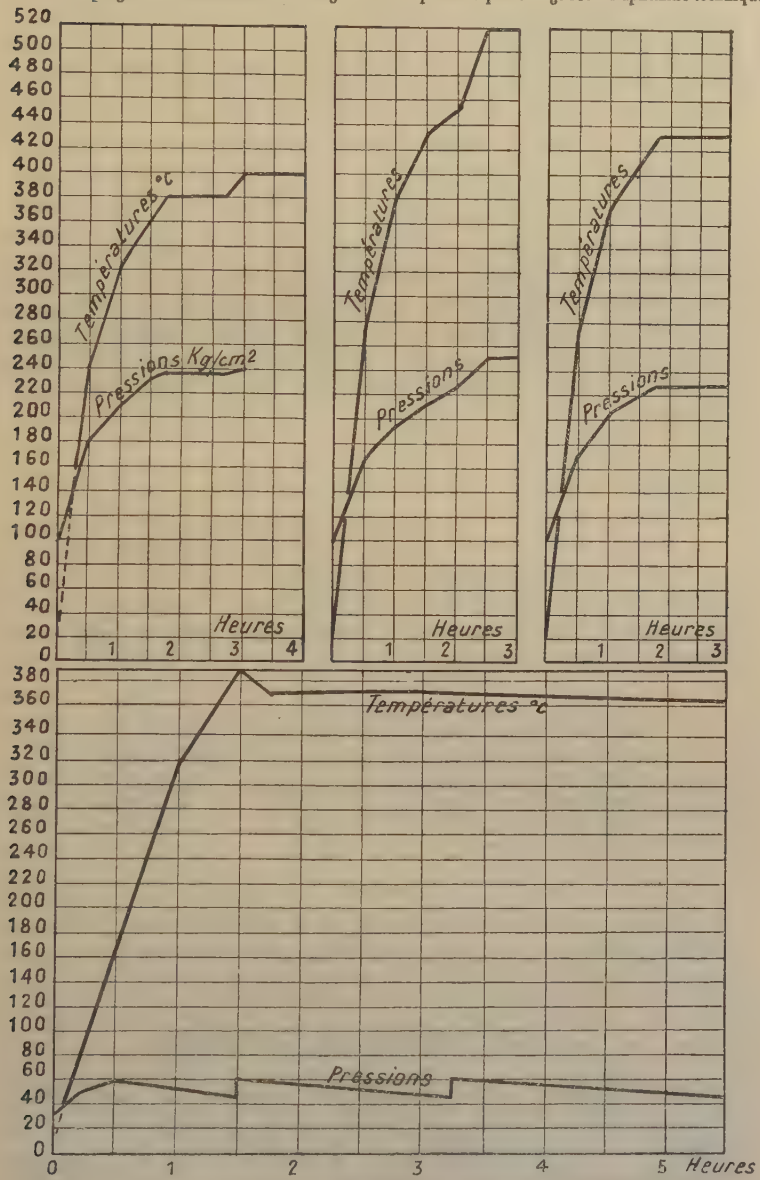


Fig. 14. — Hydrogénation de la naphtaline technique en présence d'hydrure de sodium.

Voici les résultats de cet essai :

Naphtaline brute mise en œuvre	250 grammes.
Hydrure de sodium.....	24,5 grammes soit 10 p. 100 environ.

Les conditions ont été les suivantes (fig. 14) :

La pression initiale avant le chauffage était de 30 kilogr./cm², elle atteint 57 kilogr./cm² à 260°, pour descendre à 45 à la température de 370°; absorption = 57 — 45 = 12 kilogr./cm².

Une nouvelle addition d'hydrogène fit passer la pression de 45 à 60 kilogr./cm², l'absorption de l'hydrogène la fit descendre à nouveau à 45; absorption = 60 — 45 = 15 kilogr./cm².

On fit une troisième addition d'hydrogène, l'absorption qui suivit ne fut plus que de 60 — 56 = 8 kilogr./cm².

Le total d'hydrogène absorbé a été de 35 kilogr./cm² à la température de 370° C, soit environ 16 kilogr./cm² en ramenant à la température de 20°.

Le volume effectif de la bombe étant de 2 lit. 5, le volume d'hydrogène fixé est :

16 × 2 lit. 5 = 40 lit. à 20° et 760 millimètres

soit 3 gr. 5 pour 250 grammes ou 1,4 p. 100 contre 3,1 p. 100 fixé par la naphtaline pure pour conduire à la tétraline.

Le produit obtenu est entièrement liquide, densité : 0,930 et distillé a donné les fractions suivantes :

90–190°.....	10 p. 100
190–200°.....	10 p. 100
200–230°.....	70 p. 100
230–300°.....	5 p. 100
300–390°.....	3 p. 100
Résidu huileux.....	1,5 p. 100
Perte.....	0,5 p. 100

La naphtaline brute s'hydrogène donc plus facilement que la naphtaline pure et absorbe moins d'hydrogène au cours de l'hydrogénation.

C. — Hydrogénation de l'anthracène.

Procédé Bergius. — La molécule déjà complexe de l'anthracène subit une modification profonde par l'action de la pression d'hydrogène à haute température, à condition toutefois que cette dernière soit suffisante. La courbe ci-jointe (fig. 15) montre que

la température requise est supérieure à 425°. Pour que l'hydrogénation soit visible, il est nécessaire de porter l'autoclave à une température d'environ 470°. A 500°-510° la vitesse de réaction est assez grande et l'hydrogénation de 250 grammes d'anthracène est effectuée en un peu plus de quatre heures. La pression qui initialement était de 110 kilogr./cm^3, n'est plus que de 80 kilogr./cm^2 après le refroidissement. La quantité d'hydrogène fixée calculée est de $(110\text{-}80) \times 2{,}5 \times 0{,}08987 =$ 6 gr. 74, soit 2,7 p. 100. Rapporté à une molécule gramme d'anthracène (178 grammes) c'est $\frac{6{,}73 \times 176}{250} = 4{,}8$ atomes-grammes d'hydrogène, indiquant une grande proportion de tétrahydrure.

Le produit extrait de l'autoclave a été distillé au ballon Engler :

110°–290°. ...	Quelques gouttes.	
290°–300°. ...	10 p. 100	mélange d'huile et de cristaux.
300°–305°. ...	10	— cristaux.
305°–307°. ...	10	—
307°–311°. ...	10	—
311°–315°. ...	10	—
315°–317°. ...	10	—
317°–320°. ...	10	—
320°–330°. ...	10	—
330°–345°. ...	10	—
Résidu.....	10	—

Il ne semble pas y avoir eu décomposition du composé hydrogéné en hydrocarbures plus légers. Ces résultats sont donc complètement différents de ceux de MM. Kling et Florentin. Ces auteurs ont obtenu jusqu'à 16 p. 100 de composés liquides bouillant avant 180°, pour des conditions expérimentales voisines des nôtres.

Hydrogénation en présence d'hydrure de sodium. — L'anthracène pur a été étudié au chapitre V de la première partie et, comme nous l'avons dit, l'hydrogénation est très rapide en présence d'hydrure de sodium. Toutefois, l'hydrogénation n'est pas complète, 46 kilogr./cm^2 de diminution de pression pour 2 molécules-grammes d'anthracène mis en œuvre, soit $46 \times 2{,}4 \times 0{,}08987 = 9$ gr. 83 d'hydrogène, 4 gr. 9 par molécule-gramme, ou 2,8 p. 100. La quantité d'hydrogène fixée n'est pas supérieure à celle fixée par le procédé Bergius, mais l'hydrogénation se fait

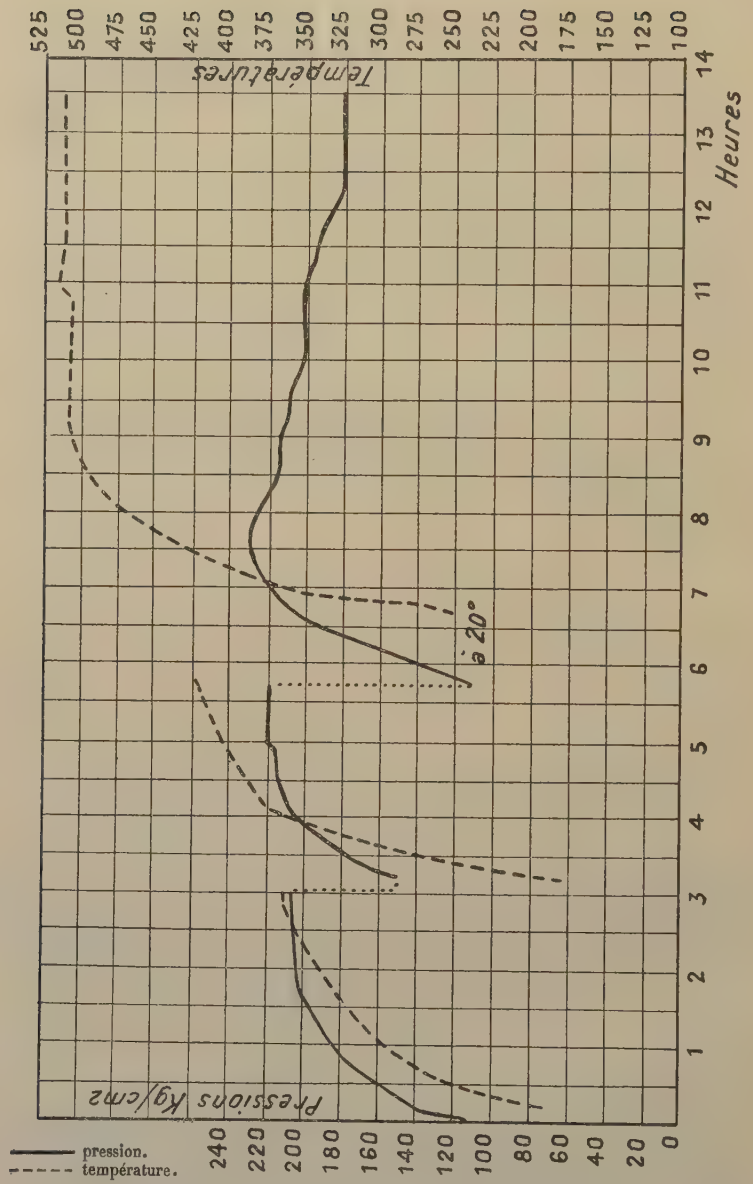


Fig. 15. — Hydrogénation de l'anthracène pur sans catalyseur.

à pression et température notablement inférieures ($t = 250°$ à $300°$, pression $= 50$ à 100 kilogr./cm^2).

L'anthracène technique, obtenu par essorage de l'huile anthracénique de goudron de houille et contenant encore une notable proportion d'huile, a été hydrogéné également très facilement en présence d'hydrure de sodium.

Anthracène brut = 250 grammes.
NaH ..... = 60 grammes.

Pression initiale 50 kilogr./cm^2
Pression maximum 85 —
Pression minimum 46 —
} Température 320–330°.

On a ensuite procédé à une nouvelle addition d'hydrogène, la pression s'élevant à 100 kilogr./cm^2, puis l'hydrogénation se poursuit, la pression baisse à nouveau jusqu'à 87 kilogr./cm^2.

L'absorption totale (ramenée à 20°) est de 33 kilogr./cm^2, soit $33 \times 2{,}5 \times 0{,}08987 = 7$ gr. 4 d'hydrogène, soit environ 2,9 p. 100. La quantité d'hydrogène est du même ordre que pour l'anthracène pur, mais le produit obtenu est liquide.

Voici la courbe de distillation :

90°–200°	2 p. 100
200°–235°	6 —
235°–245°	10 —
245°–265°	10 —
265°–280°	10 —
280°–305°	10 —
305°–307°	10 —
307°–312°	10 —
312°–325°	10 —
325°–380°	8 —
Total	84 p. 100

Outre ces composés liquides, on a retrouvé dans l'autoclave non pas de l'hydrure pur, mais un mélange d'amidure, de sulfure et d'hydrure de sodium (par action de l'eau il y a dégagement d'hydrogène, d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré), provenant de la réaction de l'hydrure sur les impuretés de l'anthracène.

CHAPITRE III.

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE DU BRAI.

Ainsi que nous avons procédé dans la partie bibliographique, nous exposerons préalablement les résultats de notre étude du brai par distillation et par dissolution.

I. — Distillation du brai.

a. Distillation sous pression réduite de 10 millimètres de mercure :

Tous les produits obtenus sont cristallisés :

300°–350°	14 p. 100	38 p. 100
350°–400°	24 p. 100	
Brai très dur	60 p. 100	
Perte.....	2 p. 100	

b. Distillation à pression atmosphérique sans ou avec vapeur d'eau surchauffée :

Sans vapeur surchauffée on obtient :

En dessous de 250°.	1,5 p. 100 d'huile légère.
250°–300°.	9,7 p. 100 d'huile abandonnant quelques cristaux par refroidissement.
300°–350°.	24,6 p. 100 de cristaux jaunes.
350°–400°.	8 p. 100 de résine rouge amorphe.
Gaz	4 p. 100.
Perte et coke	52,2 p. 100.

Les caractéristiques de ce distillat qui noircit à l'air, sont les suivantes :

Il est soluble dans le chloroforme en toute proportion, et par-

tiellement soluble dans l'éther ordinaire, le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole et l'alcool.

Point de fusion	+ 25° C.
Point d'inflammabilité (Luchaire)	130°–135°
Point de combustion	200°
Viscosité Engler à 50°	6,5
Indice d'iode	175
Teneur en soufre	0,35 p. 100
Teneur en azote	0,25 p. 100

Analyse des gaz de distillation :

H^2S, NH^3	Non dosés.	
CO^2	0,1	p. 100 volume.
C^nH^{2n}	1,1	
O	0	
CO	4	
H	14,6	
$CH^4 + N$	80,3	

Une autre opération conduite avec un feu plus vif et en présence de copeaux de fer, a donné un distillat plus léger, indiquant une pyrogénation plus profonde du produit, ainsi qu'en témoigne d'ailleurs l'analyse des gaz :

Produit distillant en dessous de 250°	3,5	p. 100
Huile fluide 250°–300°	2,5	—
Huile + cristaux 300°–350°	7	—
Cristaux jaunes 350°–400°	11,25	—
Brai	5,25	—
Perte et gaz	4,5	—
Coke	66	—

Voici la variation de la composition des gaz de décomposition au cours de la distillation :

TEMPS.	C^nH^{2n}.	O.	CO.	H.	$CH^n + N$.
0 h.					
0 h. 45	1	0	7,6	7,6	83,8
1 h. 15	2,2	0	3	25	69,8
1 h. 45	0,8	0	1	59	38,2
2 h. 15	0,4	0	2	66	31,6
3 h. 15	0,6	0	4	78	17,4
Moyenne	1	0	3,5	47,2	48,2

La distillation d'un mélange de brai et de chaux éteinte, avec injection de vapeur surchauffée, permet de diminuer la pyrogénation du brai. On obtient ainsi :

Jusqu'à 250°	2 p. 100
Huile + cristaux 250–300°	3,6 —
Cristaux jaunes 300–350°	10,3 —
Cristaux et résine 350–400°	22,6 —
Brai	25,4 —
Coke	29,0 —
Gaz et perte	7,1 —

L'analyse des gaz produits donne la composition suivante :

H^2S et NH^3	Non dosés.
CO^2	0 p. 100
C^nH^{2n}	2 —
O	0 —
CO.	1 —
H	67 —
$N + CH^n$	30 —

La teneur élevée en hydrogène provient non pas de la décomposition des hydrocarbures, atténuée par l'action de la vapeur d'eau, mais est le résultat de l'action de la vapeur d'eau sur le carbone en présence de chaux :

$$Ca\,(OH)^2 + H^2O + C \longmapsto CaCO^3 + 2\,H^2.$$

En résumé, la distillation du brai sous vide poussé ou avec vapeur surchauffée permet d'extraire 38 p. 100 de composés cristallisés, homologues supérieurs de l'anthracène, inaltérés dans le premier cas et déjà pyrogénés dans le cas de la vapeur surchauffée. Tandis que la distillation ordinaire donne au plus 44 p. 100 de composés d'ailleurs pyrogénés, l'accentuation de la décomposition par surchauffe de l'alambic ou addition de copeaux de fer, conduit à une augmentation d'environ 1 p. 100 de produit léger (bouillant jusqu'à 250°) mais aux dépens du rendement total.

II. — Étude du brai par dissolution.

Nous l'avons conduite de façon à séparer les constituants étrangers aux hydrocarbures, et en premier lieu le carbone libre. On admet sous terme de carbone libre tout ce qui est insoluble dans le benzène. En réalité d'autres solvants plus puissants tels

que la pyridine ou le sulfure de carbone dissolvent encore en partie ce soi-disant carbone libre, et dans certains cas la teneur du brai en carbone insoluble dans tous les solvants ne dépasse pas 5 p. 100, tandis que le carbone insoluble dans le benzène est compris entre 20 et 30 p. 100.

Séparation du carbone libre. — 100 grammes de brai sont dissous dans du benzène, le carbone libre est insoluble, on le filtre et le lave jusqu'à ce que le benzène de lavage soit incolore.

Tous les filtrats sont réunis et donnent une solution rouge brun qui à la longue abandonne un dépôt brun noir sur les parois du flacon qui la contient.

Le pourcentage de carbone libre dans le brai étudié est de 24 p. 100.

Bitumène total. — La solution benzénique évaporée au bain-marie abandonne dans la capsule un résidu brun rouge de la consistance de la cire et qui forme un enduit plastique très solide et très adhérent que nous appellerons bitumène total qui représente 76 p. 100 du brai.

Bitumène solide. — Ce bitumène total (une partie) est redissous dans le benzène (5 parties) puis on ajoute 5 parties d'éther de pétrole.

Il se forme alors un précipité amorphe brun jaune que l'on filtre, lave à l'éther et sèche. Après séchage on obtient une poudre amorphe que nous appellerons bitumène solide, dont la proportion dans le brai est de 57 p. 100.

Bitumène huileux. — La solution benzène-éther de pétrole est finalement évaporée sur le bain-marie; il reste un résidu visqueux brun, que l'on a dénommé bitumène huileux, dont le pourcentage dans le brai n'atteint que 19 p. 100.

Ces deux constituants : bitumène huileux et bitumène solide, ont été distillés dans un vide de 12 millimètres de mercure. On a obtenu les résultats suivants :

	BITUMÈNE HUILEUX.		BITUMÈNE SOLIDE.	
300°–350°	Cristaux jaunes,	24 °/₀.	Cristaux jaunes,	3 °/₀.
350°–400°	Cristaux rouges,	28 °/₀.	Cristaux jaunes,	7 °/₀.
400°	Brai dur,	44 °/₀.	Brai dur,	86 °/₀.
Perte		4 °/₀.		4 °/₀.

Il semble bien que les 10 p. 100 de distillat extrait du bitume solide proviennent de la séparation imparfaite des deux constituants. A vrai dire plus de la moitié du bitumène huileux distille avant 400°, tandis que le bitumène solide est presque uniquement constitué par des produits bouillant au-dessus de 400° et qui après fusion redonnent naissance à un brai dur cassant.

La distillation à pression atmosphérique de ces deux constituants du brai a donné les résultats suivants :

	BITUMÈNE HUILEUX.		BITUMÈNE SOLIDE.
50°–200°.....	2,73		
200°–300°.....	5,54		
300°–350°.....	9,65		
350°–380°.....	12,46	52,58.....	24,4 p. 100.
380°–400°.....	13,83		
400°–420°.....	11,10		
420°–450°.....	12,46		
Brai.....	8,23		
Coke.....	20		70,4
Perte et gaz	4		5,2

Il y a décomposition à partir de 400°, cette décomposition est accompagné de foisonnement dans le cas du bitume solide.

Les produits obtenus par distillation et dissolution du brai ne sont donc pas de même nature. La dissolution permet toutefois un fractionnement appréciable et la séparation d'un résidu de carbone libre et d'un bitumène huileux sans décomposition du brai mis en œuvre, tandis que par distillation même sans vide, on n'est jamais sûr qu'il n'y ait pas transformation des hydrocarbures.

CHAPITRE IV.

HYDROGÉNATION DU BRAI.

A. — Par le procédé Bergius.

Essai 1 *a* (fig. 17).

Quantité de brai mise en œuvre = 1.000 grammes.
Pression initiale 20° ..... = 72 kilogr./cm².
Pression maximum ..... = 140 kilogr./cm².
Pression finale 20° ..... = 70 kilogr./cm².
Température maximum. ..... = 318°.
Durée de chauffe ..... = 3 heures.

Il n'y eut aucune absorption notable.

Essai 1 *b* (fig. 17). — Même quantité de brai.

Pression initiale 20° ..... = 80 kilogr./cm².
Pression maximum ..... = 170 kilogr./cm².
Pression finale 20° ..... = 45 kilogr./cm².
Température maximum. ..... = 370°.
Durée maximum..... = 6 heures.
Absorption totale ..... = 37 kilogr./cm².

A l'ouverture de l'autoclave le produit obtenu se présente sous la forme d'une pâte spongieuse et élastique qui, après fusion à feu modéré, a l'aspect du brai mou de pétrole.

La distillation a donné :

50°–250°.	1,5 p. 100
250°–300°.	3,5 —
300°–350°.	14,5 —
350°–400°.	14,5 —
Brai.	64 —

L'absorption d'hydrogène a été $37 \times 1{,}81 \times 0{,}8987 = 6$ grammes ou 0,6 p. 100 (1 l. 81 est le volume de l'espace gazeux de l'autoclave).

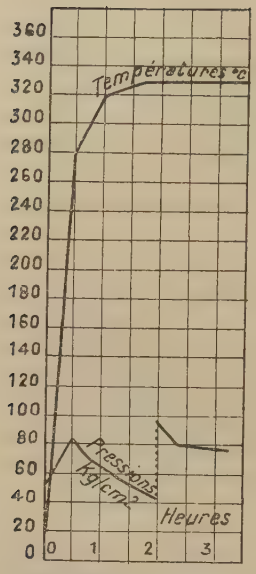
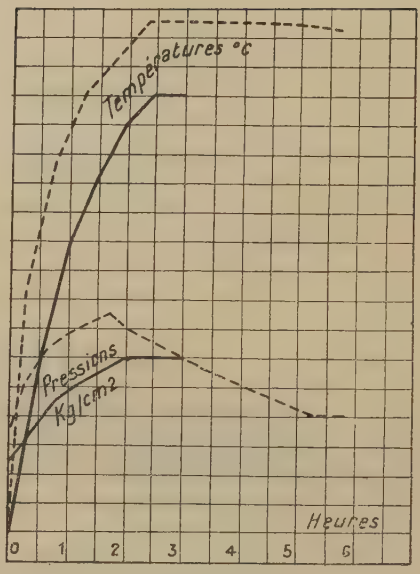
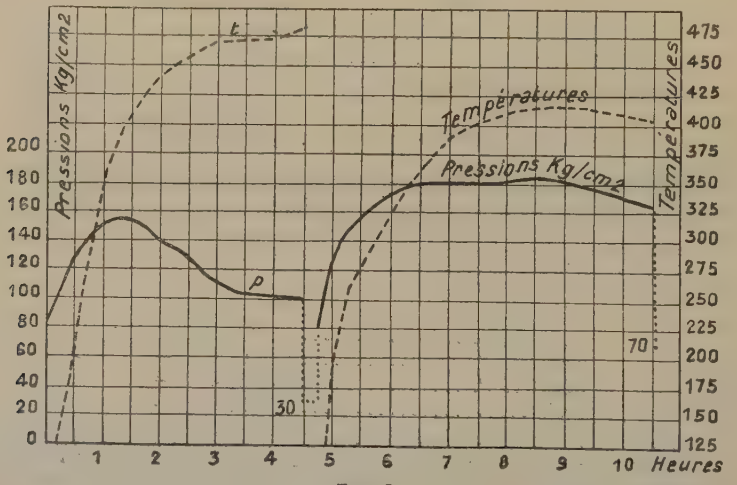


Fig. 16.
Hydrogénation de l'anthracène technique en présence d'hydrure de sodium.



——— Essai 1 *a*.
– – – – – Essai 1 *b*.

Fig. 17. — Hydrogénation du brai sous pression sans catalyseur.



Essai 2.

Fig. 18. — Hydrogénation du brai sous pression sans catalyseur.

Essai 2 (fig. 18).

On a introduit 500 grammes de brai et introduit de l'hydrogène jusqu'à une pression initiale de 78 kilogr./cm². On a porté l'autoclave à la température de 480°, ce qui a pris quatre heures trente minutes, puis on a ensuite laissé refroidir jusqu'à 20°; à ce moment la pression subsistant dans l'autoclave était de 30 kilogr./cm². On a procédé alors à une nouvelle addition d'hydrogène jusqu'à une pression de 80 kilogr./cm²; on a chauffé à 415° pendant deux heures. Après refroidissement la pression était descendue à 70 kilogr./cm².

L'absorption totale a été de : 48 + 10 = 58 kilogr./cm² ce qui correspond à 58 × 2,4 × 0,08987 = 12,5 gr. d'H soit : 2,5 p. 100. Le produit obtenu est semi-pâteux, noir.

La distillation a donné :

Eau ammoniacale	2	p. 100	
50°–250°.	8	—	48 p. 100
250°–300°.	3,5	—	
300°–350°.	17,5	—	
350°–400°.	19	—	
Résidu et perte	50	—	

Toutes les fractions sont liquides à la température ordinaire.

Essai 3 (fig. 19).

Brai mis en œuvre	250 grammes.
Conditions : pression initiale	100 kilogr./cm².
— pression finale	60 —
— absorption.	40 —
— température maximum.	460°

Produit obtenu : goudron fluide émulsionné à de l'eau ammoniacale.

Par la distillation on a séparé :

Eau ammoniaacle.....	2	p. 100	
50°–250°.	10	—	56 p. 100
250°–300°.	11	—	
300°–350°.	20	—	
350°–400°.	15	—	
Résidu et perte	42	—	

La quantité d'hydrogène absorbée a été de :

40 × 2,65 × 0,0898 = 9,5 gr., soit 3,8 p. 100.

Essai 3.

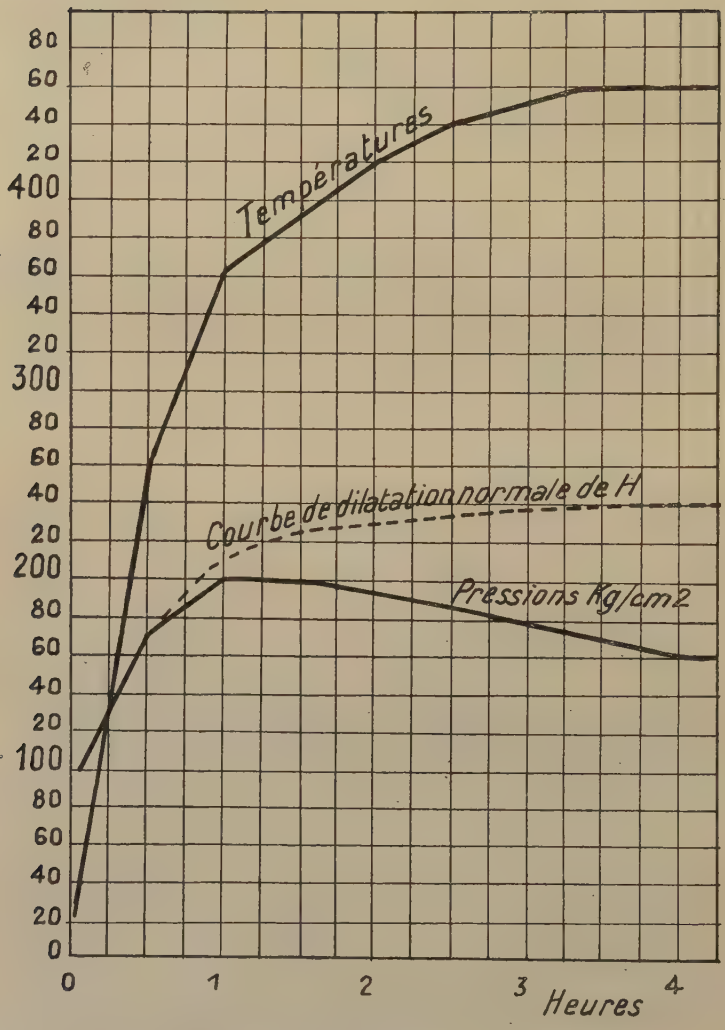


Fig. 19. — Hydrogénation du brai sous pression sans catalyseur.

Essai 4 (fig. 20).

L'essai 4 a été conduit à plus haute température.

Brai mis en œuvre	250 grammes.
Conditions d'expérience :	
1° Pression initiale.....	100 kilogr./cm².
Pression finale.....	80 kilogr./cm².
Température maximum	410°
2° Pression initiale	80 kilogr./cm².
Pression finale.....	75 kilogr./cm².
Température maximum	380°
3° Pression initiale.....	100 kilogr./cm².
Pression finale.....	72 kilogr./cm².
Température maximum	480°

L'absorption totale est de 53 kilogr./cm², soit :

$53 \times 2{,}65 \times 0{,}08987 = 12{,}71$ gr., soit : 5,08 p. 100.

Le produit retiré est un goudron fluide dont on sépare par filtration 37 gr. 5 de carbone en particules assez grenues. Il y a donc cracking accentué à 480°.

Par distillation le goudron total donne :

Eau ammoniacale.....	2 p. 100		
50°–250°.	13 —	}	55 p. 100
250°–300°.	10 —		
300°–350°.	20 —		
350°–400°.	12 —		
Résidu et perte	28 —		
Coke	15 —		

La quantité d'hydrogène fixée est plus élevée que dans les essais précédents.

L'essai 5 (fig. 21) suivant a eu pour but de préciser la température d'hydrogénation commençante du brai. L'allure de la courbe nous indique nettement que vers 365-375° l'hydrogénation du brai a lieu, mais assez lentement toutefois.

Les graphiques (fig. 22) résument les résultats précédents.

Essai 4.

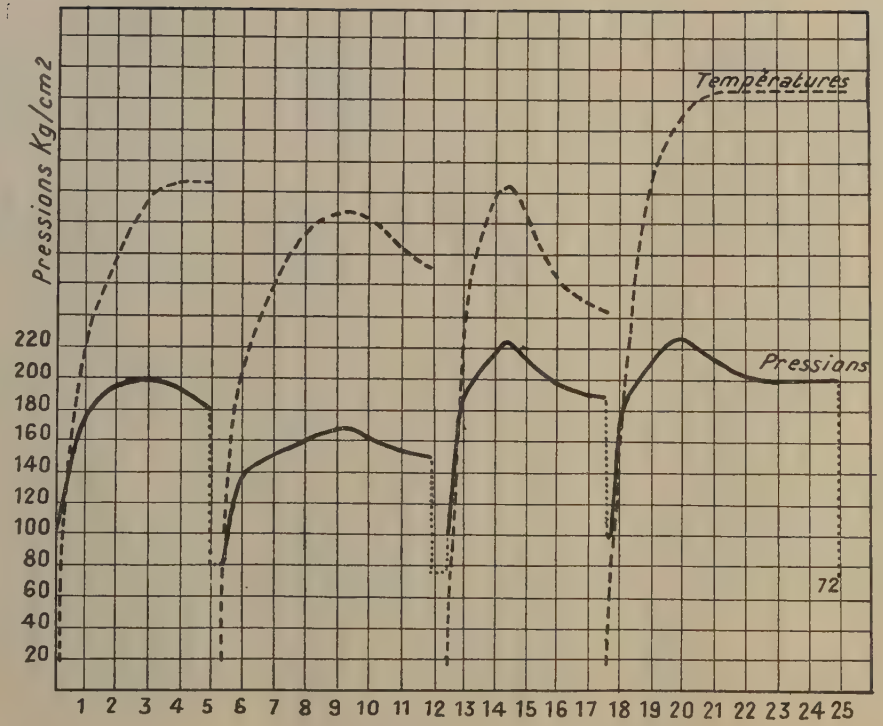


Fig. 20. — Hydrogénation du brai sous pression sans catalyseur.

Essai 5.

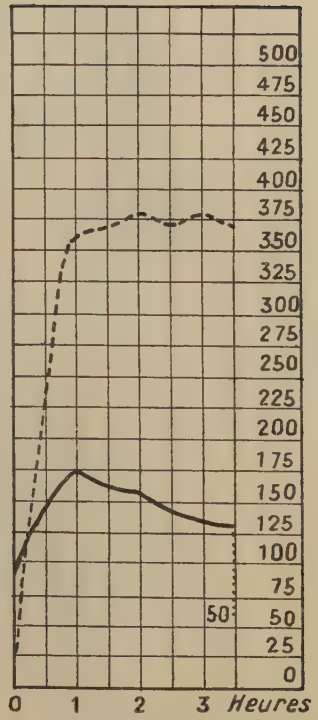


Fig. 21. — Hydrogénation du brai sous pression sans catalyseur.

Hydrogénation du brai en présence de l'hydrure de sodium.

Essai 1. — *Hydrogénation à 400°* (fig. 23).

200 grammes de brai, dissous dans 100 grammes de tétraline, ont été hydrogénés en présence d'hydrure de sodium, à pression initiale de 60 kilogr./cm² et à température maximum de 390 à 400°, la pression finale fut de 40 kilogr./cm².

L'absorption a été de 20 kilogr./cm², soit :

$$2{,}6 \times 20 \times 0{,}08987 = 4 \text{ gr. } 6 \text{ ou } 2{,}3 \text{ p. } 100.$$

La distillation fractionnée du produit a donné (tétraline déduite) :

60°–250°	6 p. 100	60 p. 100
250°–300°	14 —	
300°–350°	16 —	
350°–385°	30 —	
Résidu brai	34 —	

Essai 2. — *Hydrogénation à 350°* (fig. 24).

1.000 grammes de brai avec 10 p. 100 d'hydrure de sodium ont été chauffés à 350° et sous pression d'hydrogène initiale de 80 kilogr./cm². Ainsi que le montre la courbe, vers 260° l'hydrogénation est très nette et l'absorption d'hydrogène assez rapide. On fait plusieurs additions d'hydrogène relevant ainsi la pression d'hydrogène dans l'autoclave. Après sept heures d'absorption, on laisse refroidir et on termine par une nouvelle hydrogénation à 120 kilogr./cm² de pression initiale. On obtient 400 grammes de goudron liquide et 700 grammes d'un mélange à parties égales de résidu solide et de goudron.

La distillation du goudron liquide permet la séparation des fractions suivantes :

40°–200°	40 grammes	ou 10	p. 100	95 p. 100.
200°–270°	50 —	ou 12,5	—	
270°–320°	120 —	ou 30	—	
320°–370°	80 —	ou 20	—	
370°–385°	30 —	ou 7,5	—	
385°–435°	60 —	ou 15	—	
Résidu	20 —	ou 5	—	

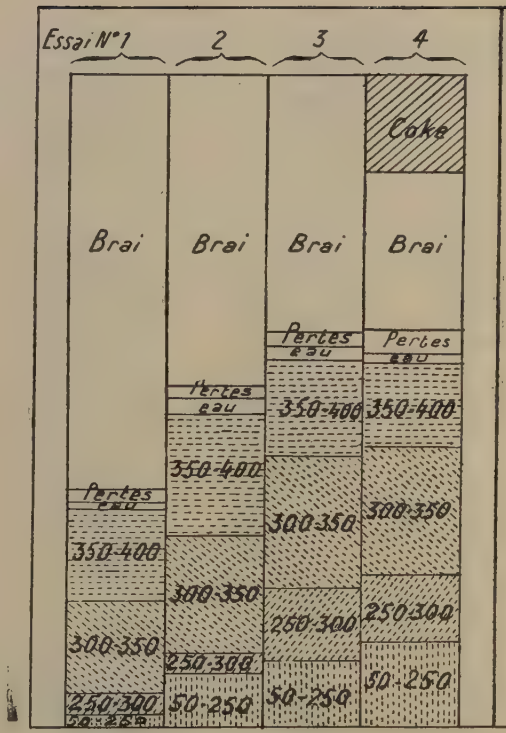


Fig. 22. — Hydrogénation du brai sous pression sans catalyseur.

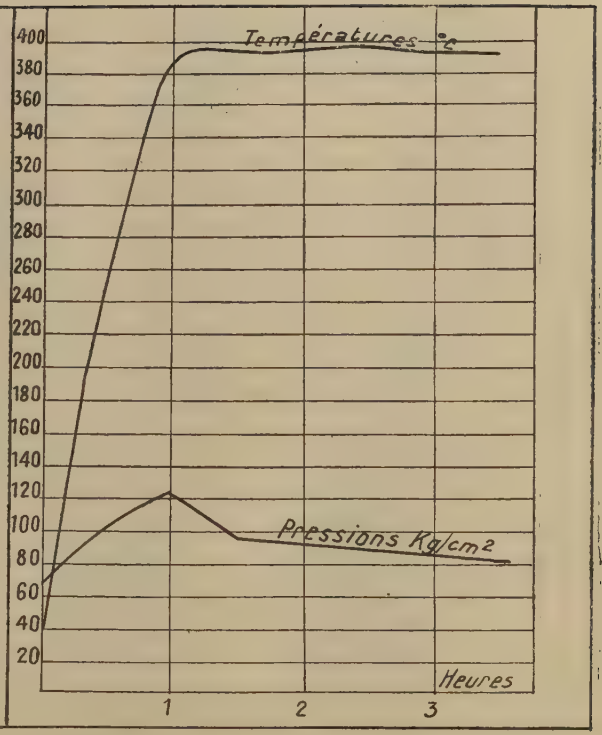


Fig. 23. — Hydrogénation du brai en présence d'hydrure de sodium.

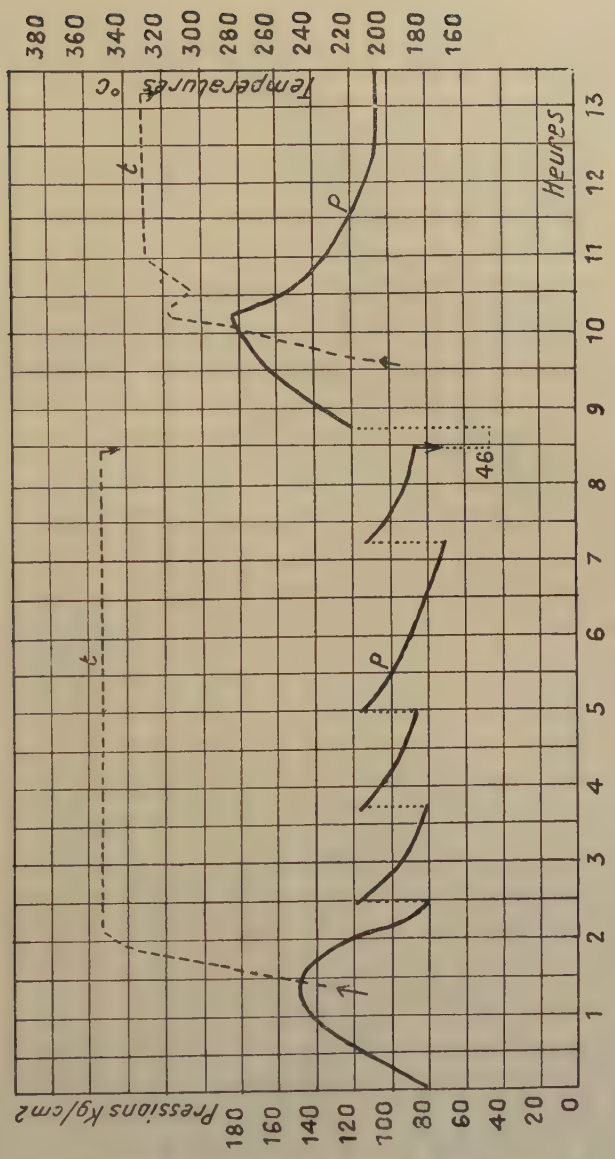
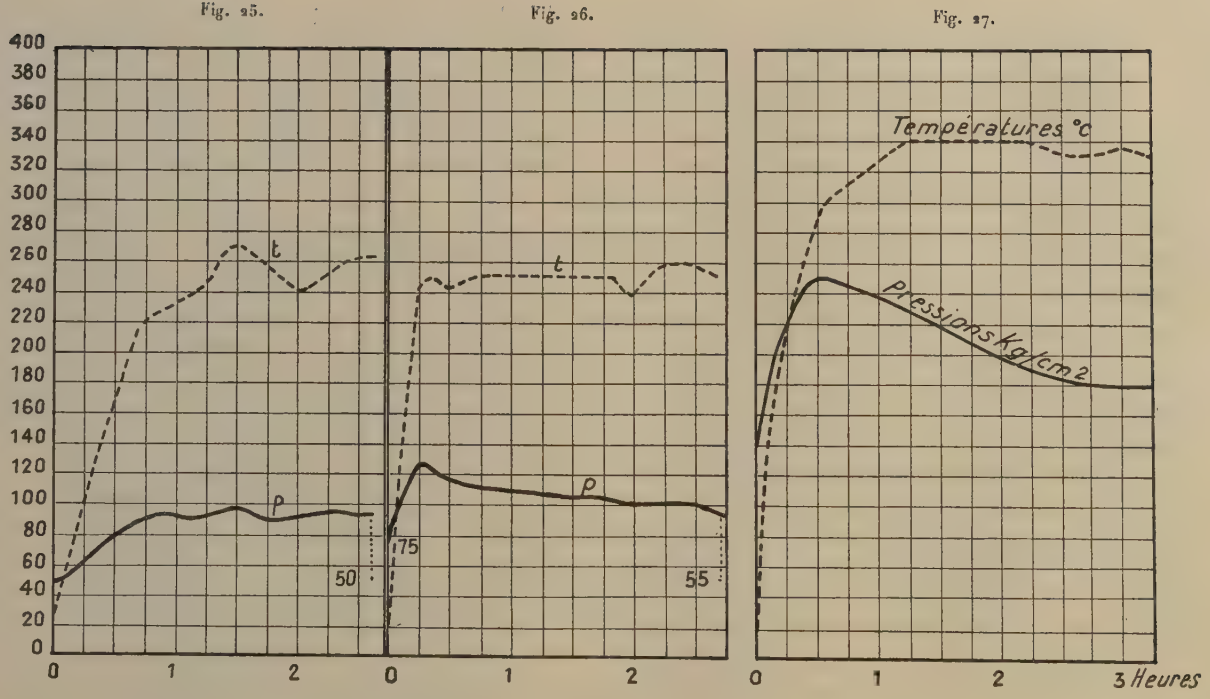


Fig. 24. — Hydrogénation du brai en présence d'hydrure de sodium



Hydrogénation du brai en présence d'hydrure de sodium.

Essai 3. — *Hydrogénation à 260° et pression initiale de 50 kilogr./cm²* (fig. 25).

500 grammes de brai avec 10 p. 100 d'hydrure ont été chauffés à 260° pendant quatre heures et à une pression initiale de 50 kilogr./cm², la pression à chaud étant de 90 kilogr./cm². On n'a observé aucune absorption ainsi que l'indiquent les courbes.

Essai 4. — *Influence de la pression* (fig. 26).

Par contre, si la pression initiale est de 75 kilogr./cm², la pression à chaud étant de 130 kilogr./cm², on constate qu'à la même température il y a absorption d'hydrogène et diminution de pression de 20 kilogr./cm² correspondant à :

$20 \times 2{,}4 \times 0{,}08987 = 4$ gr. 3 ou 0,86 p. 100 d'hydrogène fixé.

L'absorption est loin d'être suffisante et il eût fallu encore augmenter la pression pour réaliser une réaction plus complète.

Essai 5. — *Hydrogénation à très haute pression* (fig. 27).

300 grammes de brai avec 10 p. 100 d'hydrure sont introduits dans l'autoclave; une pression de 138 kilogr./cm² d'hydrogène règne dans l'appareil; on chauffe jusqu'à 340° environ, pendant deux heures et demie, jusqu'à ce qu'on n'observe plus de diminution de pression.

Après refroidissement, la pression finale subsistant dans l'autoclave est de 90 kilogr./cm².

La diminution de pression est de : $138 - 95 = 43$ kilogr./cm² correspondant à $43 \times 2{,}6 \times 0{,}08987 = 10$ grammes soit : 3,3 p. 100.

Interprétation des résultats.

1° Le brai subit une hydrogénation sous pression élevée d'hydrogène et à haute température par la méthode Bergius.

La fixation de l'hydrogène commence vers 370° pour être importante à 410°. La température la plus favorable est d'environ 450°. Au-dessus, les réactions de cracking deviennent plus

profondes, c'est ainsi qu'à 480° on constate une plus grande proportion de fraction légère, mais cependant accompagnée de formation de coke. Le cracking double d'ailleurs toujours l'hydrogénation, à l'inverse de ce qui se passe pour l'anthracène ne subissant qu'une hydrogénation simple.

2° L'addition d'hydrure de sodium abaisse à 260° la température d'hydrogénation commençante, à condition que la pression d'hydrogène régnant dans l'autoclave soit supérieure à 50 kilogr./cm², la température la plus favorable est 300-350°.

Le pourcentage d'hydrogène fixé par le brai, en présence d'hydrure de sodium, s'élève à environ 3,3 p. 100, tandis que par la méthode Bergius on atteint 5,8 p. 100. De plus, à l'ouverture de l'autoclave on constate la formation de composés solides contenant tout le carbone libre du brai, et d'autres constituants, ainsi que tout l'hydrure de sodium mis en œuvre.

En dehors des composés sulfurés, oxygénés et azotés qui se combinent à l'hydrure de sodium et qui expliquent dans une certaine mesure la formation de ces complexes, il semble qu'on soit en présence d'un phénomène de floculation du brai, comme on peut le réaliser par un électrolyte tel qu'une solution de chlorure de sodium ou d'acide sulfurique concentré.

En ce qui concerne le processus d'hydrogénation du brai, en présence d'hydrure, on voit qu'il y a également cracking, même à 350° (essai 2), puisque des fractions légères ont pris naissance, comme dans la méthode Bergius requérant cependant de bien plus hautes températures.

Les fractions bouillant au-dessus de 350° obtenues par ces méthodes d'hydrogénation sont des huiles de graissage dont les caractères les plus remarquables sont d'être très résistantes à la chaleur (elles distillent sans se décomposer) jusqu'à 400° et de posséder des viscosités élevées. Voici quelques-unes de leurs caractéristiques :

d_{19} ..... = 1,06
Point d'inflammabilité = 64°
Viscosité Engler à 20° = 10,4
— à 50° = 2,5
— à 100° = 1,3
Teneur en asphalte. . = 0,7 p. 100.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

En présence de la diversité des explications des phénomènes d'hydrogénation catalytique, et devant l'évidence de l'existence d'un ion hydrogène négatif dans la molécule d'hydrure de sodium, nous avons été conduits à étudier l'activité de ce corps comme catalyseur pour l'hydrogénation des hydrocarbures et en particulier de ceux extraits du goudron de houille de haute température.

I

La préparation d'hydrure de sodium a été réalisée par action de l'hydrogène sous pression et à des températures comprises entre 235° et 425°.

II

A diverses conditions de pression et de température d'expérience, on a obtenu de l'hydrure de sodium normal NaH.

III

L'hydrogénation du naphtalène en présence d'hydrure de sodium n'a pu être réalisé à pression atmosphérique en phase gazeuse. Une pression minimum de 20 kilogr./cm^2 semble nécessaire, le naphtalène restant ainsi liquide dans l'autoclave. L'hydrogénation dans ces conditions a déjà lieu à 250°. La température la plus propice est 300° et au-dessus de 380° il y a charbonnement.

IV

L'hydrure le plus actif est celui ayant été préparé à 300°. Plus la température de préparation est élevée, moins l'hydrure est actif.

V

La quantité d'hydrogène fixée sur le naphtalène est toutefois indépendante de la nature du catalyseur ainsi que des autres conditions expérimentales.

La méthode à l'hydrure de sodium permet de transformer la naphtaline en dérivé tétra-hydrogéné. Ce degré d'hydrogénation n'a pu être dépassé.

VI

Le catalyseur ne subit aucune modification profonde au cours de l'hydrogénation du naphtalène pur, c'est-à-dire que l'on retrouve l'hydrure de sodium à la fin de l'expérience.

VII

Le benzène et le dibenzyle n'ont pu être hydrogénés.

La catalyse d'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques, en présence d'hydrure de sodium et sous pression d'hydrogène, semble une réaction de surface, avec activation de l'hydrogène au contact de l'hydrure de sodium finement divisé. On peut d'autre part écarter l'hypothèse de l'hydrogénation par dissociation de l'hydrure de sodium en sodium et en hydrogène négatif. Mais on peut admettre que l'hydrocarbure mis en œuvre doit posséder des liaisons susceptibles de retenir temporairement l'hydrure à son voisinage.

VIII

Nous avons d'autre part tenté de réaliser l'hydrogénation du benzène, de l'anthracène et du brai par la méthode Bergius et par la méthode à l'hydrure.

La simple pression d'hydrogène à haute température ne modifie ni le benzène ni le naphtalène, tandis qu'en présence d'hydrure de sodium le naphtalène s'hydrogène; comme nous l'avons déjà dit, le benzène reste toutefois inaltéré. Ces faits confirment que les deux noyaux de la naphtaline ne sont pas identiques, l'un étant benzénique, l'autre ne l'étant pas. C'est ce dernier qui est hydrogéné.

IX

L'anthracène est hydrogéné à partir de 470° et rapidement vers 500-510° par simple pression d'hydrogène. En présence d'hydrure de sodium, l'hydrogénation a lieu à 300°. La vitesse d'hydrogénation est décuplée.

Parmi les différents dérivés hydrogénés de l'anthracène, nous avons séparé et identifié le tétracène se formant presque exclusive-

ment. On peut toutefois dépasser ce degré d'hydrogénation. L'action de l'hydrure de sodium n'est donc pas limitée comme dans le cas du naphtalène.

X

Le naphtalène et l'anthracène technique, obtenus par égouttage ou essorage des huiles de goudron, sont facilement transformés en produits liquides. Dans ce cas, une partie de l'hydrure sert à l'épuration des produits mis en œuvre et on retrouve à côté d'hydrure inaltéré du sulfure et de l'amidure de sodium.

XI

Le brai, résidu de la distillation du goudron de houille de haute température, a été étudié par distillation sous vide, par distillation pyrogénante, par dissolution fractionnée et hydrogénation.

Par distillation sous vide on peut encore extraire du brai 38-40 p. 100 de composés cristallisés dont la température d'ébullition est supérieure à 300°. Le résidu ultime est un brai très dur. Par distillation à pression atmosphérique, même avec injection de vapeur, on obtient, en plus des composés solides non décomposés, des huiles légères et du coke résultant de la dissociation de certains constituants du brai.

Par dissolution dans le benzène et reprécipitation par l'éther de pétrole on sépare le brai en :

Carbone libre.....	24 p. 100
Bitumène solide.....	57 —
et Bitumène huileux.....	19 —

Ces deux bitumènes ont beaucoup d'analogies avec ceux obtenus à partir du charbon et par un procédé d'extraction analogue par F. Fischer.

Distillé sous vide, le bitumène huileux donne 52 p. 100 de distillat cristallisé, tandis que le bitumène solide n'en donne que 10 p. 100.

L'hydrogénation du brai par la méthode Bergius a lieu à 480° et sous pression initiale de 100 kilogr./cm^2 d'hydrogène. On obtient 60 p. 100 de produit liquide distillant entre 50° et 400°. L'absorption d'hydrogène à été de 5,8 p. 100. En présence d'hydrure de sodium la température d'hydrogénation s'abaisse à 265-300°. Une partie de l'hydrure de sodium se combine aux impuretés

du brai : composés azotés, sulfurés et phénoliques, et avec certains hydrocarbures lourds en donnant des complexes. Une fraction de 50 à 60 p. 100 du brai s'hydrogène en donnant des produits liquides distillant entre 50 et 400°. A côté de l'hydrogénation il y a donc décomposition, même à 350°. L'absorption d'hydrogène est de 3 p. 100. Les fractions lourdes des produits d'hydrogénation sont des huiles de haute viscosité.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

L'ALCOOL ÉTHYLIQUE DE SYNTHÈSE.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 4 juin 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 6 juin 1931.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Ch. PFISTER.

Imprimerie Nationale. — J. 1287-31.